

Enantiospezifische Synthese des diterpenoiden Cubitan-Gerüsts durch
Fragmentierung transannular zyklisierter Carvonylgeraniole

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Elisabeth Schöttner
aus Trostberg

1. Referent: Professor Dr. Thomas Lindel
2. Referent: Professor Dr. Stefan Schulz
eingereicht am: 25.11.2009
mündliche Prüfung (Disputation) am: 08.02.2010
Druckjahr 2010

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

E. Schöttner, K. Simon, M. Friedel, P. G. Jones, T. Lindel; Synthesis and stereochemistry of (–)-rosiridol and (–)-rosiridin, *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 5580-5582.

E. Schöttner, P. G. Jones, T. Lindel; Enantiospecific Synthesis of a Novel Rearranged Eunicellane Diterpenoid by SmI_2 -mediated Cyclization; *Synthesis* **2009**, 3941-3956.

Tagungsbeiträge

E. Schöttner, Th. Lindel: Towards the Synthesis of Eleutherobin Analogues. (Poster) ORCHEM 2006 – 15. Vortragstagung der Liebig Vereinigung für Organische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bad Nauheim (2006).

E. Schöttner, Th. Lindel: Cladiellane or *iso*-cladiellane: That is the question. (Poster) GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm (2007).

E. Schöttner, P. G. Jones, Th. Lindel: Hydroxyalkylation of carvone derivatives. (Poster) ORCHEM 2008 – 16. Vortragstagung der Liebig Vereinigung für Organische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Weimar (2008).

K. Simon, E. Schöttner, P. G. Jones, Th. Lindel: Synthesis and stereochemistry of (–)-rosiridol and (–)-rosiridin. (Poster) ORCHEM 2008 – 16. Vortragstagung der Liebig Vereinigung für Organische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Weimar (2008).

Danksagung

Besonders möchte ich mich bei Prof. Dr. Thomas Lindel für die vielseitige Unterstützung bei der Bearbeitung der interessanten Themenstellung, für die ständige Diskussionsbereitschaft, für die Offenheit gegenüber eigenen Ideen und für die freie Hand bei der Durchführung der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Stefan Schulz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bedanken möchte ich mich bei folgenden Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der LMU München und der TU Braunschweig für die Messung zahlreicher NMR-, Massen-, UV/Vis-, IR-Spektren sowie für die Messung und Lösung der Einkristallstrukturanalysen: Herrn Andres, Herrn Dr. Beuerle, Frau Breitenstein, Herrn Brück, Frau Dubler, Herrn Prof. Dr. Ernst, Herrn Dr. Fischer, Fr. Holba-Schulz, Frau Dr. Ibrom, Herrn Prof. Dr. Jones, Frau Kadhim, Frau Krafft, Herrn Dr. Mayer, Frau Mlynek, Herrn Dr. Papke, Frau Roßberg, Herrn Dr. Spahl, Herrn Dr. Stephenson, Herrn Weinkauf.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises in München Dr. Christoph Pöverlein, Petra Böhrer und Dr. Michael Zöllinger danke ich für die gute Zusammenarbeit, für die vielen hilfreichen Tipps und für die schöne Zeit. Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises in Braunschweig Santosh Kumar Adla, Mona Al Batal, Brigitte Brinkmann, Nils Marsch, Rares Moldovan, Gabriele Salomon, Dr. Bohdan Snovydyvych, Rodica Şoldănescu, Werner Telle, Benjamin Troegel und Justyna Rodziewicz danke ich für die gute Zusammenarbeit und die gute Stimmung in der Gruppe, dabei speziell bei den Mitgliedern des Labors 243/244 für das außerordentlich gute Arbeitsklima. Besonders möchte ich Frau Rose-Maire Weiss danken, die immer ein offenes Ohr für alles hatte. Maren Wiechoczek möchte ich für die große Unterstützung in der Synthese danken. Meinen Praktikanten Björn Raimer, Christian Citron, Nils Marsch, Johannes Wefer, Tillmann Buttersack, Christiane Kirschner, Falk Disterheft und Subhash Kumar Surapaneni danke ich für die gute Mitarbeit. Nicolas Jacobi danke ich für die gute Zusammenarbeit, v. a. während des Umzugs und des Neustarts in Braunschweig, für die vielen Stunden beim Aufräumen und Kataloge wälzen. Fabia Hentschel und vor allem Kristina Simon möchte ich für die kritische Durchsicht und Korrektur meiner Arbeit danken. Dem FIOC mit Frau Goedecke möchte ich für die finanzielle Unterstützung beim Besuch von Konferenzen danken.

Besonders bedanken muss ich mich auch bei meinen Eltern Helmi und Richard Schöttner dafür, dass sie mir mein Studium finanziell ermöglicht haben und mich immer tatkräftig unterstützt haben.

Der größte Dank geht an Ruben, der den Schritt nach Braunschweig mitgegangen ist und mich während der ganzen Arbeit immer unterstützt hat.

Für Ruben

Inhaltsverzeichnis

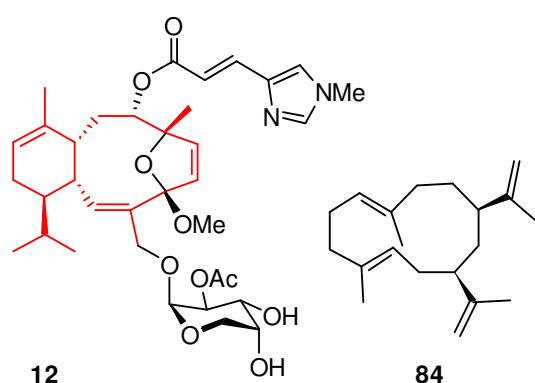
I.	Zusammenfassung	1
II.	Allgemeiner Teil	6
1	Einleitung	6
2	Ziele der Arbeit	10
3	Von Cembran abgeleitete marine Diterpenoide	12
3.1	Marine Naturstoffe mit Eunicellan-Gerüst	13
3.2	Eleutherobin (12)	14
3.2.1	Antimitotische Wirkung, Wirkmechanismus und Struktur-Aktivitäts- beziehungen	14
3.2.2	Synthesen des Eunicellan-Gerüsts von Eleutherobin (12)	17
3.2.2.1	Totalsynthesen von Eleutherobin (12)	17
3.2.2.2	Weitere Synthesewege	18
3.2.2.3	Zyklisierung von Cembranen	21
3.3	Cubitan – ein irreguläres diterpenoides Gerüst	22
3.3.1	Isolierung und Synthese von (+)-Cubiten (84)	22
3.3.2	Isolierung der Calyculone – marine Cubitane	24
3.3.3	Biosynthetischer Ursprung der Cubitane	24
III.	Ergebnisse und Diskussion	26
1	Nordroute zur Synthese des Eunicellan-Gerüsts	26
1.1	Hydrierung von (<i>S</i>)-Carvon (18)	26
1.2	Synthesen des 1,2- <i>seco</i> -Eunicellans 15	27
1.2.1	Verwendung von SmI_2	27
1.2.1.1	Die Samarium-Barbier-Reaktion	27
1.2.1.2	Einsatz von SmI_2 in der Synthese des 1,2- <i>seco</i> -Eunicellans 15	28
1.2.2	Verwendung von SmI_2 /Mischmetall	30
1.2.2.1	Das System SmI_2 /Mischmetall	30
1.2.2.2	Einsatz von SmI_2 /Mischmetall in der Synthese des 1,2- <i>seco</i> -Eunicellans 15	31
1.2.3	BCl_3 -vermittelte Geranylierung von Tetrahydrocarvon 108	33
2	Die Südroute: Hydroxyalkylierung von Carvon (18) und Derivaten	35
2.1	Hydroxyalkylierung zum 9,10- <i>seco</i> -Eunicellan 141	35
2.2	Studie zur Hydroxyalkylierung von Carvonderivaten	37
2.2.1	Stereochemischer Verlauf und Retro-Aldol-Reaktion	38
2.2.2	Aufklärung der Nebenprodukte	41

2.3	Funktionalisierung hydroxyalkylierter Verbindungen: Schwierigkeiten durch Retro-Aldol-Reaktion	44
2.3.1	TBS-Schützung der Hydroxygruppe	45
2.3.2	Veresterung der Hydroxygruppe	45
2.3.3	Methylierung der Hydroxygruppe	46
2.3.4	MOM-Schützung: Bildung von 2,3-Dihydrobenzofuranen	47
2.3.5	Versuche zur Entfernung der Hydroxygruppe	49
2.3.5.1	Versuch der Bromierung unter Appel-Bedingungen	50
2.3.5.2	Barton-McCombie-Desoxygenierung	50
3	Zyklisierung hydroxyalkylierter Verbindungen – Synthese eines Isoeunicellans	52
3.1	Sml ₂ -vermittelte Zyklisierung des 9,10- <i>seco</i> -Eunicellans 191 zum Isoeunicellan 198	53
3.2	Reduktion der α,β -ungesättigten Doppelbindung von 168 und Versuche der Zyklisierung	59
3.3	Versuche der Zyklisierung von Sesquiterpenen	62
3.3.1	Zyklisierung des ungesättigten Sesquiterpens 210	62
3.3.2	Reduktion der α,β -ungesättigten Doppelbindung und Versuch der Zyklisierung	64
3.4	Weitere Zyklisierungsversuche	66
4	Südroute: Synthese eines 9,10- <i>seco</i> -Eunicellans durch Allylierung und Versuche der Zyklisierung	68
4.1	Allylierung von Dihydrocarvon 109	68
4.2	Zyklisierung des durch Allylierung hergestellten 9,10- <i>seco</i> -Eunicellans 226	71
4.3	Reduktion der α,β -ungesättigten Doppelbindung und Versuch der Zyklisierung	72
5	Spaltung des Isoeunicellans – Synthese von Carboxy-Cubiten 256	74
5.1	Versuche der Reduktion des Ketons	74
5.1.1	Reaktion mit LiAlH ₄ – Synthese des Hydroperoxids 240	74
5.1.2	Reduktion mit DIBAL-H	78
5.2	Hocksche Spaltung zum Dihydrocubiten-Derivat 248	79
5.3	Wittig-Reaktion zum Carboxy-Dihydrocubiten 254	82
5.4	Enantioselektive Synthese von Carboxy-Cubiten 256 , einer Vorstufe von (+)-Cubiten (84)	83
5.4.1	Synthese der bizyklischen Vorstufe 255	83
5.4.2	Synthese des Hydroperoxids 261 und Hocksche Spaltung	86
5.4.3	Glykolspaltung des Diols 260 für die Synthese des Carboxy-Cubitens 256	88
5.4.4	Ausblick: Synthese von (+)-Cubiten (84)	89

6	Synthese von (–)-Rosiridol [(–)- 17] und Derivaten.....	91
6.1	Synthese von (–)-Rosiridol [(–)- 17]	92
6.1.1	Synthesen von geschütztem <i>rac</i> -Rosiridol.....	92
6.1.2	Enantioselektive Synthese von (–)-Rosiridol [(–)- 17].....	93
6.2	Synthese von Vorstufen von (–)-Rosiridin (272) und Rhodiolosid A (273). 97	
IV.	Experimenteller Teil.....	99
1	Analytik, Geräte, Reagenzien und Arbeitsmethoden	99
2	Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.1	102
3	Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.2	109
4	Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.3	155
5	Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.4	176
6	Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.5	190
7	Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.6	208
V.	Kristallographischer Anhang.....	222
1	Kristallstrukturdaten von 117	222
2	Kristallstrukturdaten von 127	226
3	Kristallstrukturdaten von 159	229
4	Kristallstrukturdaten von 155	231
5	Kristallstrukturdaten von 151	233
6	Kristallstrukturdaten von 145b	235
7	Kristallstrukturdaten von 198	237
8	Kristallstrukturdaten von 212a	239
9	Kristallstrukturdaten von 227	241
VI.	Abkürzungsverzeichnis.....	244
VII.	Lebenslauf.....	246

I. Zusammenfassung

Von Cembran abgeleitete Diterpenoide bilden eine große Gruppe interessanter Naturstoffe.^[14] Das diterpenoide Gerüst des marinen Naturstoffs Eleutherobin (**12**), das Eunicellan (rot, Abb. 1) entsteht in der Biosynthese durch Zyklisierung von Cembran. Eleutherobin (**12**) wurde aus der Lederkoralle der Gattung *Eleutherobia* isoliert und zeigte in Tests eine vergleichbare Aktivität wie der Mikrotubuli-stabilisierende Wirkstoff Paclitaxel (Taxol®).^[8] Für die weitere Erforschung von Bioaktivitäten und im Hinblick auf die Entwicklung neuer Medikamente ist es wichtig,



kurze und effektive Totalsynthesen oder leicht zugängliche aktive Derivate zu entwickeln. Ein weiteres mit Cembran verwandtes diterpenoides Gerüst ist das Cubitan, vorkommend in dem Naturstoff (+)-Cubiten (**84**). Von **84**, isoliert aus den Stirndrüsen der Termiten *Cubitermes umbratus*, sind bisher keine biologischen Aktivitäten bekannt.^[53] Das Cubitan kommt auch in marinen Naturstoffen, den Calyculonen vor, die aus der Koralle *Eunicea calyculata* isoliert wurden.^[62,63]

Abb. 1: Eleutherobin (**12**) und (+)-Cubiten (**84**).

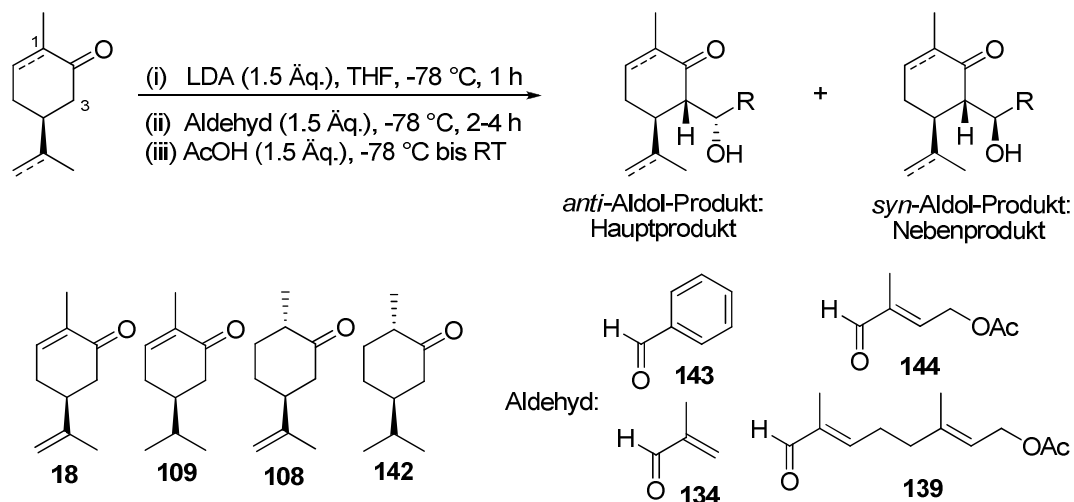
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese offenkettiger Eunicellane und deren SmI_2 -vermittelter Zyklisierung, sowie der Synthese einer carboxylierten Vorstufe von (+)-Cubiten (**84**).

3-Hydroxyalkylierung von Carvon-Derivaten

In einer Versuchsreihe wurden 3-Hydroxyalkylierungen von Carvon-Derivaten durchgeführt. Dabei wurden die Cyclohexenone **18** und **109** sowie die Cyclohexanone **108** und **142** mit den Aldehyden Methacrolein (**134**), Benzaldehyd (**143**) und den terpenoiden Aldehyden **139** und **144** umgesetzt (Schema 1).^[89]

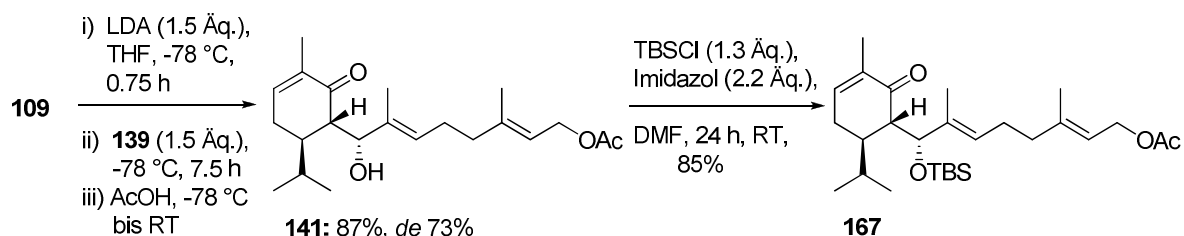
Die *anti*-Aldol-Produkte waren bei den Hydroxyalkylierungen jeweils die Hauptprodukte. Es konnte gezeigt werden, dass die Hydroxyalkylierungen von den Cyclohexanonen **108** und **142** zwar selektiv zu *anti*-Aldol-Produkten führten, jedoch die Ausbeuten mit 7-54% deutlich geringer waren als die der Cyclohexenone **18** und **109** mit 53-98%, bei denen neben den *anti*-Aldol-Produkten noch die *syn*-Produkte als Nebenprodukte isoliert werden konnten.^[84,85,86]

Die *Retro-Aldol-Reaktion* ist der Grund für die geringeren Ausbeuten der *Cyclohexanon-Produkte*. Für die *Cyclohexanon-Produkte* konnte durch Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten, der NOESY-Spektren und durch Röntgenstrukturanalyse eine Konformation ermittelt werden, in der die Hydroxygruppe eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Keton eingeht und die einem Zimmermann-Traxler-artigen Übergangszustand ähnlich ist, wodurch die *Retro-Aldol-Reaktion* begünstigt ist. Die $^1\text{H-NMR}$ - und NOESY-Auswertungen für die *Cyclohexanon-Produkte* weisen darauf hin, dass keine Konformation eingenommen werden kann, die einem Zimmermann-Traxler-artigen Übergangszustand entspricht.



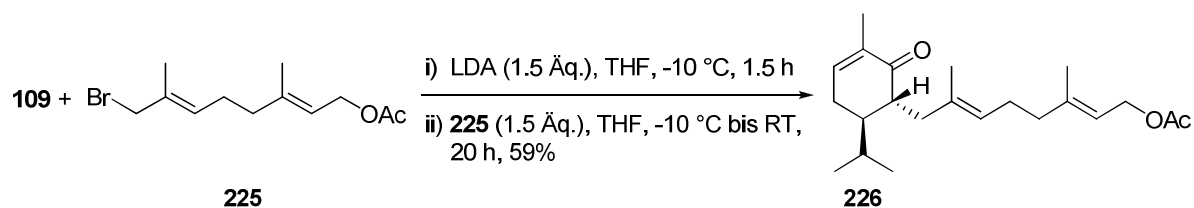
Schema 1: Hydroxyalkylierungen von (*S*)-Carvon (**18**) und Derivaten mit verschiedenen Aldehyden.

Die *Retro-Aldol-Reaktion* kann durch Einführung einer Schutzgruppe verhindert werden. Im Hinblick auf die Synthese des Eunicellan-Gerüsts konnte das sogenannte 9,10-*seco*-Eunicellan **141** in einer Ausbeute von 87% und einem *de* von 73% synthetisiert werden.^[89] Die Schützung der Hydroxygruppe dieses 8-Carvonylgeraniols war unbedingt nötig, da es sich unter sauren und basischen Bedingungen durch *Retro-Aldol-Reaktion* zersetzte. Das beste Ergebnis konnte im Vergleich zu anderen Schutzgruppen bei der Einführung einer TBS-Schutzgruppe erzielt werden (Schema 2).



Schema 2: Synthese von 9,10-*seco*-Eunicellan **141** und TBS-Schützung.

Allylierung von Dihydrocarvon 109 mit Bromid 225. Das 8-Carvonylgeraniol **226** konnte in 59% Ausbeute synthetisiert werden und besitzt den Vorteil, dass keine *Retro-Aldol-Reaktion* eintreten kann (Schema 3).^[112]



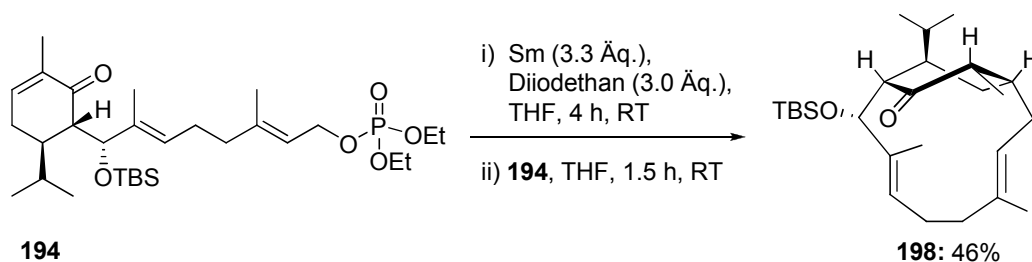
Schema 3: Allylierung von Dihydrocarvon **109**.

Transannulare Zyklisierung von Allylphosphaten

Mit dem Ziel einer SmI_2 -vermittelten Zyklisierung wurde ausgehend vom 9,10-*seco*-Eunicellan **167** nach Deacetylierung Phosphat **194** synthetisiert.^[72]

Erste intramolekulare SmI_2 -vermittelte Zyklisierung eines Allylphosphats. Bei der SmI_2 -vermittelten Zyklisierung von Allylphosphat **194** mit in situ hergestelltem SmI_2 konnte ein neuartiges diterpenoides Bicyclo[8.2.2]tetradecan-Gerüst **198** in 46% Ausbeute erhalten werden (Schema 4).

Die Zyklisierung erfolgte in Michael-Position am α,β -ungesättigten Keton. Eine 1,4-Addition konnte in der Literatur bisher nur einmal bei einem sterisch gehinderten α,β -ungesättigten Keton und auch nur in einer intramolekularen Reaktion beobachtet werden.^[74] Der erhaltene Bicyklus **198** wurde als Ioeunicellan benannt, da er als umgelagertes Eunicellan-Gerüst aufgefasst werden kann. Die Struktur und Konformation von **198** konnten durch 2D-NMR-Experimente und Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Ausgehend von Dihydrocarvon **109** konnte das neuartige Ioeunicellan **198** in nur fünf Stufen in einer Gesamtausbeute von 27% durch transannulare Zyklisierung synthetisiert werden.^[89]

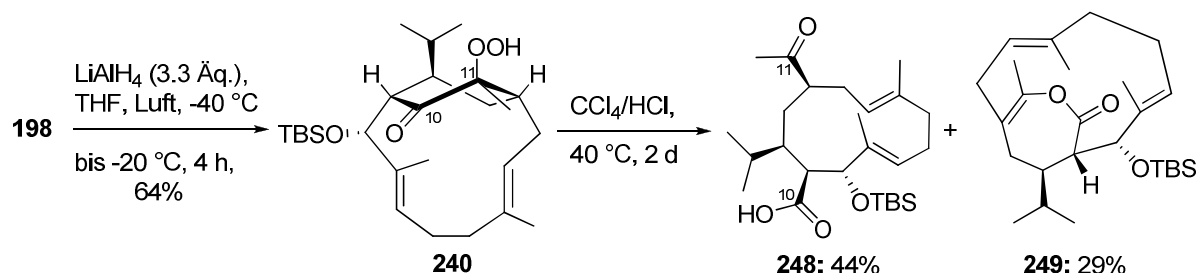


Schema 4: SmI_2 -vermittelte Zyklisierung des Allylphosphats **194**.

Die Zyklisierung des aus der allylierten Verbindung **226** hergestellten Phosphats unter gleichen Bedingungen verlief nur in sehr schlechter Ausbeute. Es kann vermutet werden, dass die OTBS-Gruppe bei der Synthese von **198** während der Reaktion an der Koordination des Samariums teilnimmt. Zyklisierungsversuche mit zu **194** analogen gesättigten Ketonen führten bevorzugt zur Dimerisierung durch Allyl-Allyl-Kupplung.

Enantioselektive Synthese des Cubitan-Gerüsts

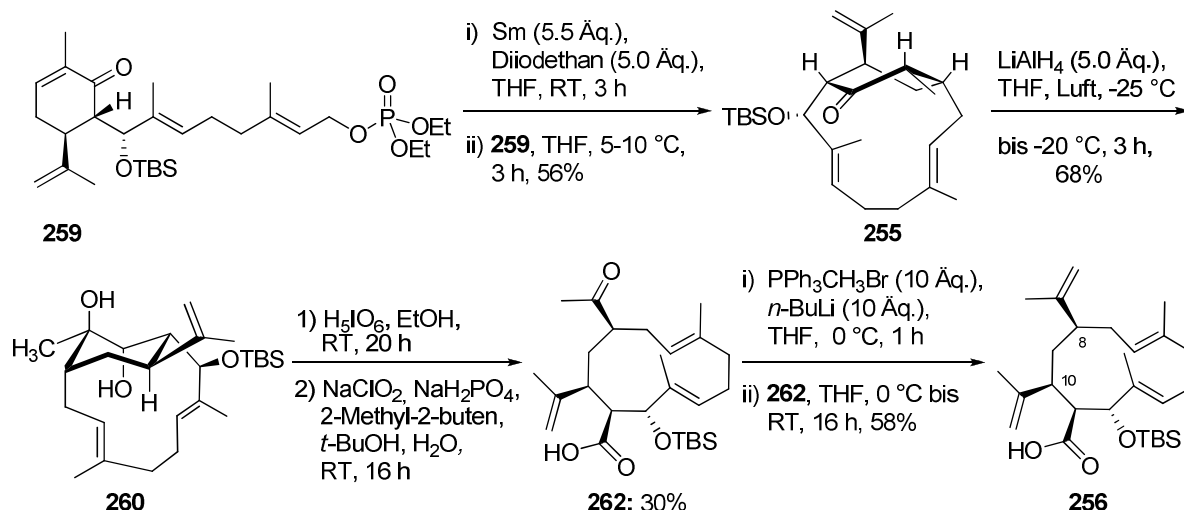
Hocksche Spaltung des von Bizeyklus 198 abgeleiteten Hydroperoxids 240. Bei der Reaktion des Isoeunicellans **198** mit LiAlH_4 in Anwesenheit von Sauerstoff konnte Hydroperoxid **240** erhalten werden. Durch Hocksche Spaltung von **240** zwischen C10 und C11 in CCl_4/HCl kam es neben der Bildung des Lactons **249** zur Bildung des zwölfgliedrigen Rings **248**, welcher dem des Cubitan-Gerüsts entspricht.^[127,129]



Schema 5: Synthese des Hydroperoxids **240** und Hocksche Spaltung zur Säure **248**.

Diese Spaltung eines transannular zyklisierten 8-Carvonylgeraniols zum Makrozyklus **248** eröffnete eine neuartige, schnelle und effektive Synthese einer Vorstufe des Naturstoffs (+)-Cubiten (**84**).

Stereoselektive Synthese des Carboxy-Cubitens 256. Ausgehend von (*S*)-Carvon (**18**) konnte durch Hydroxyalkylierung und Derivatisierung in vier Stufen das Phosphat **259** synthetisiert werden. Allylphosphat **259** konnte durch SmI_2 -vermittelte Zyklisierung zum Bizeyklus **255** in sehr guter Ausbeute von 56% umgesetzt werden. Durch Reaktion mit LiAlH_4 unter Luftsauerstoff konnte das Diol **260** erhalten werden.



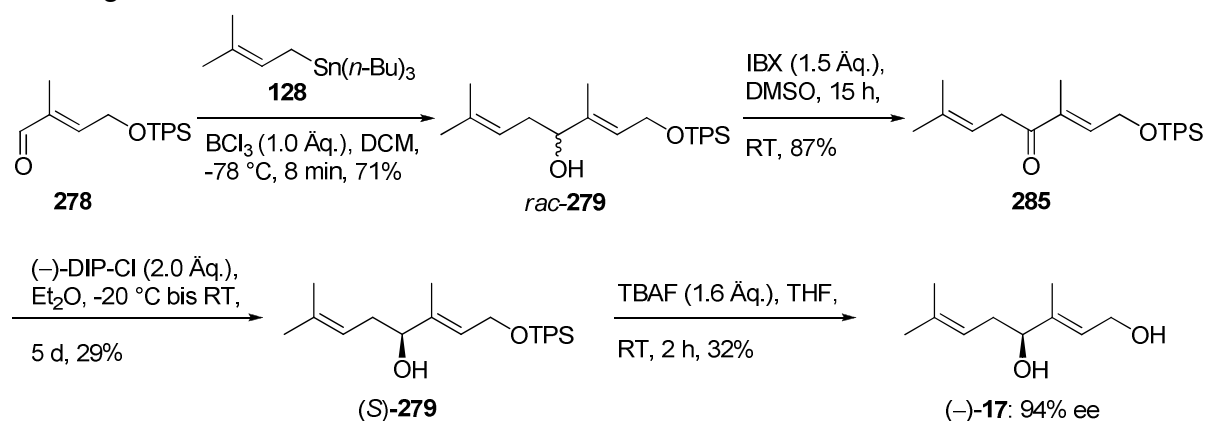
Schema 6: Stereoselektive Synthese des Carboxy-Cubitens **256**.

Anstelle der Hockschen Spaltung wurde eine Glykolspaltung des Diols **260** mit H_5IO_6 und anschließender Pinnick-Oxidation zur Säure **262** eingesetzt.^[133,134] Nach Wittig-Reaktion konnte Carboxy-Cubiten **256** in 58% Ausbeute erhalten werden.^[130,131] Insgesamt konnte durch diese ungewöhnliche Strategie, in der erst diastereoselektiv

ein verbrückter Bicyklus **255** synthetisiert und anschließend zum Makrozyklus **262** gespalten wird, das Carboxy-Cubiten **256** in nur neun Stufen ausgehend von (*S*)-Carvon (**18**) in einer Gesamtausbeute von 4.7% synthetisiert werden (Schema 6). Der Vorteil dieser Strategie ist, dass bereits im Produkt **256**, wie auch im Naturstoff (+)-Cubiten (**84**), die beiden Isopropenylgruppen *cis* zueinander stehen.

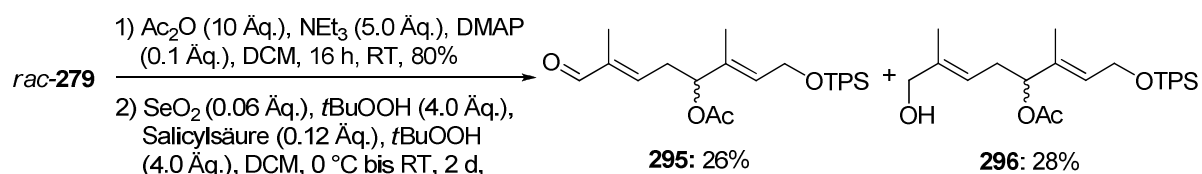
Enantioselektive Synthese von (–)-Rosiridol [(–)-17]

Enantioselektive Reduktion mit DIP-Chlorid. Die Synthese von geschütztem *rac*-Rosiridol *rac*-**279** konnte mit der BCl₃-vermittelten direkten Prenylierung des Aldehyds **278** mit Prenylstannan **128** in 71% Ausbeute erreicht werden.^[12,81] Nach Oxidation des Alkohols *rac*-**279** mit IBX zum Keton **285** konnte das geschützte (*S*)-Rosiridol (*S*)-**279** erstmals durch eine enantioselektive Reduktion mit (–)-DIP-Chlorid synthetisiert werden.^[156] Nach Entschützung mit TBAF konnte (–)-**17** in einer Gesamtausbeute von 6% und einem sehr guten ee von 94% isoliert werden (Schema 7). Durch Mosher-Analyse konnte die (*S*)-Konfiguration von natürlichem (–)-**17** bestätigt werden.^[157]



Schema 7: Enantioselektive Synthese von (–)-Rosiridol [(–)-17].

Schließlich konnte nach Acetylierung von *rac*-**279** und anschließender allylischer SeO₂-Oxidation noch Aldehyd **295** synthetisiert werden. Dieser Aldehyd könnte anstelle des von Geraniol abgeleiteten Aldehyds **139** für Hydroxyalkylierungen eingesetzt werden (Schema 8).



Schema 8: Synthese des Aldehyds **295**.

II. Allgemeiner Teil

1 Einleitung

In Deutschland erkranken jährlich mehr als 400.000 Menschen an Krebs. Die im Jahr 2004 häufigsten Erkrankungen waren Darmkrebs, Prostatakrebs bei Männern und Brustkrebs bei Frauen (Tabelle 1). Gegenüber den vorhergehenden Jahren gab es einen leichten Anstieg an Neuerkrankungen, aber durch Vorsorgeprogramme konnte der Altersdurchschnitt bei Neuerkrankten leicht gesenkt werden. Durch die Früherkennung steigerten sich auch in den letzten Jahren die relativen Überlebensraten, die bei Männern bei 53% und bei Frauen bei 60% liegen. Jedoch ist Krebs die zweithäufigste Todesursache nach Herz-/Kreislauferkrankungen mit über 200.000 Todesfällen pro Jahr.^[1,2]

Tabelle 1: Geschätzte Zahl der Krebsneuerkrankungen in Deutschland 2004.^[1]

Männer	Lokalisation		Lokalisation	Frauen
	Mundhöhle/Rachen	7.620	2.780	Mundhöhle/Rachen
	Speiseröhre	3.380	1.050	Speiseröhre
	Magen	11.000	7.780	Magen
	Darm	37.250	36.000	Darm
	Bauchspeicheldrüse	6.320	6.620	Bauchspeicheldrüse
	Kehlkopf	2.990	390	Kehlkopf
	Lunge	32.850	13.190	Lunge
	Malignes Melanom der Haut	6.520	8.380	Malignes Melanom der Haut
	Niere und Harnwege	10.750	6.500	Niere und Harnwege
	Harnblase	21.410	7.340	Harnblase
	Schilddrüse	1.520	3.540	Schilddrüse
	Morbus Hodgkin	1.040	940	Morbus Hodgkin
	Non-Hodgkin-Lymphome	6.780	6.070	Non-Hodgkin-Lymphome
	Leukämien	4.810	4.300	Leukämien
	Prostata	58.570	57.230	Brustdrüse
	Hoden	4.750	6.190	Gebärmutterhals
			11.700	Gebärmutterkörper
			9.660	Eierstöcke
Alle bösartigen Neuerkrankungen*		230.500	206.000	Alle bösartigen Neuerkrankungen*
*ohne nicht-melanotischen Hautkrebs				

Die Chemotherapie wird in der Medizin als eine der erfolgreichsten Behandlungsmethoden gegen Krebs eingesetzt. 63% der verwendeten Zytostatika, die in den letzten 25 Jahren auf den Markt gebracht wurden, sind Naturstoffe oder können auf eine natürliche Quelle zurückgeführt werden. Zwischen 2005 und 2007 wurden 79 Naturstoffe und Derivate in klinische Studien aufgenommen. Diese Naturstoffe sind meist sehr komplexe chirale Strukturen, die hervorragend mit komplexen Proteinen und anderen biologischen Rezeptoren wechselwirken können.

[1] Robert Koch Institut, Gesellschaft der epidemiologischen Krebsregister in Deutschland e.V., Beiträge zur Gesundheitsberichterstattung des Bundes, Krebs in Deutschland 2003-2004 Häufigkeit und Trends, Druckhaus Berlin-Mitte GmbH, 6. überarbeitete Auflage, **2008**.

[2] Statistisches Bundesamt Deutschland, www.destatis.de, Pressemitteilung Nr. 344 vom 15.09.09.

Einen guten Angriffspunkt für Zytostatika bietet das zelluläre Protein Tubulin, mit dem über 25% der Kandidaten in den klinischen Phasen wechselwirken.^[3]

Tubulin ist ein Heterodimer bestehend aus zwei Polypeptid-Untereinheiten (α - und β -Tubulin), aus dem die Mikrotubuli gebildet werden, die in der Zellteilung (Mitose) die Mitosespindel bilden. Mikrotubuli sind dünne, starre, fadenförmige Strukturen, die aus 13 Protofilamenten bestehen, welche aus den Tubulin-Heterodimeren aufgebaut werden (Abb. 2, links). In der Mitose werden die Chromosomen auf der Mitosespindel aufgereiht (Abb. 2, rechts), anschließend in zwei Chromatiden getrennt und zu den beiden Polen transportiert. Anschließend erfolgen die Zellteilung zu den zwei Tochterzellen und der Abbau der Mikrotubuli. Mikrotubuli sind keine statischen Gebilde, sondern liegen in einem Gleichgewicht aus Polymerisations- und Depolymerisationvorgängen vor. Wird dieses Gleichgewicht gestört, kommt es zum Zelltod durch Apoptose.^[4]

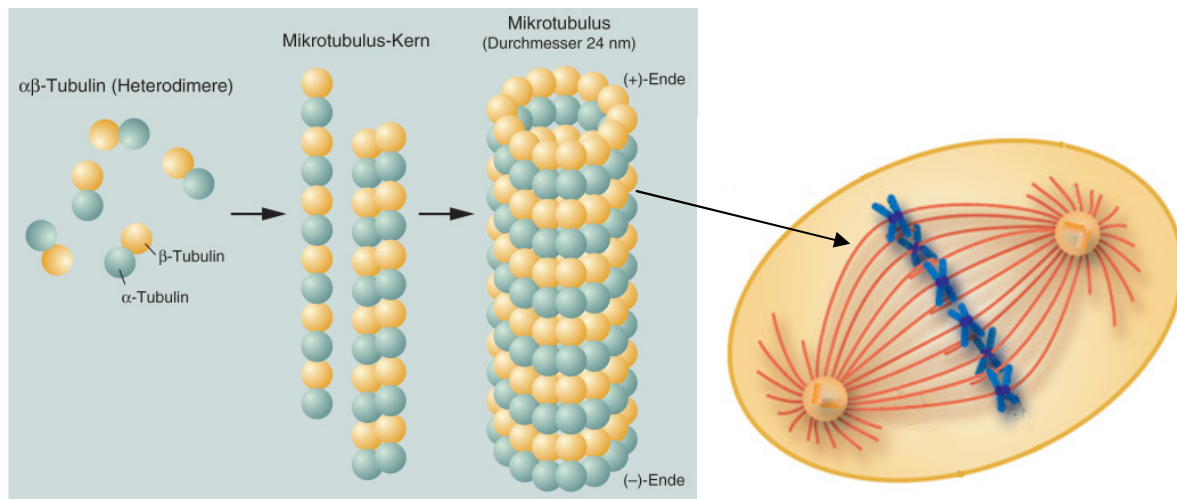
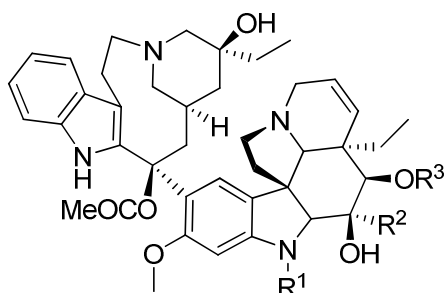


Abb. 2: Bildung und Aufbau der Mikrotubuli (links) und Mitosespindel mit Chromosomen (rechts).^[4]

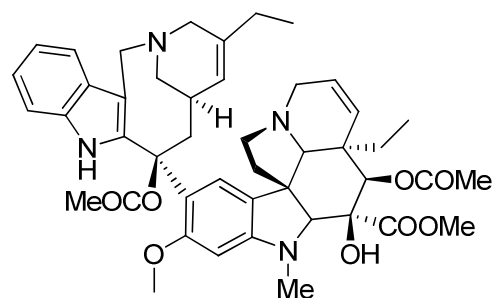
Bei den mit Tubulin wechselwirkenden Substanzen werden zwei Gruppen unterschieden. Die erste Gruppe verhindert die Polymerisation von Tubulin, die zweite Gruppe stabilisiert gebildete Mikrotubuli gegenüber Depolymerisation. Aus der ersten Gruppe sind vier Stoffe klinisch im Einsatz. Vinblastin (**1**, Velbe[®]) und Vincristin (**2**, Oncovin[®]) wurden aus dem Madagaskar-Immergrün *Catharanthus roseus* isoliert und werden seit fast 50 Jahren zur Behandlung von Leukämie, Lymphomen, Blasen- und Brustkrebs eingesetzt. Weitere zugelassene Derivate sind Vindesin (**3**, Eldisine[®]) und Vinorelbin (**4**, Navelbine[®]) (Abb. 3).^[3]

[3] D. G. I. Kingston, *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 507-515.

[4] V. Bartsch, *Pharm. Unserer Zeit* **2005**, 34, 104-108.



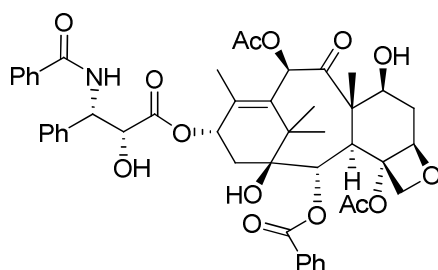
Vinblastin (1): R¹ = Me, R² = COOMe, R³ = OCOMe
 Vincristin (2): R¹ = CHO, R² = COOMe, R³ = OCOMe
 Vindesin (3): R¹ = Me, R² = CONH₂, R³ = OH



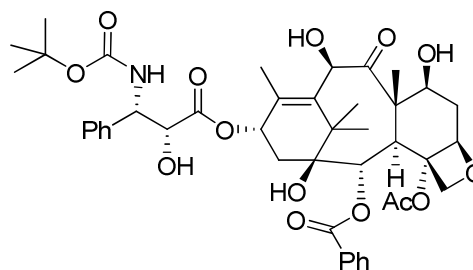
Vinorelbine (4)

Abb. 3: Zugelassene Substanzen, die die Tubulin-Polymerisation hemmen.

Der erste und bekannteste Vertreter der Mikrotubuli-stabilisierenden Verbindungen ist Paclitaxel (5, Taxol[®]), welches aus der Rinde der pazifischen Eibe *Taxus brevifolia* isoliert wurde und dessen Struktur von Wani et al. 1971 aufgeklärt wurde.^[5] 1992 wurde Paclitaxel (5) als Zytostatikum zugelassen und ist das meistverkaufte Antikrebs-Medikament mit einem Jahresumsatz von mehr als einer Milliarde US-Dollar. Paclitaxel (5) wird halbsynthetisch aus einer natürlich vorkommenden Vorstufe hergestellt und zur Behandlung von Brust-, Eierstock- und Lungenkrebs eingesetzt.^[6] Dafür wird auch Docetaxel (6, Taxotere[®]), ein semisynthetisches Derivat von 5, eingesetzt, das zusätzlich noch für die Behandlung von Prostatakarzinomen, Magenkarzinomen und Kopf-Hals-Tumoren verwendet wird (Abb. 4).^[3]



Paclitaxel (5)



Docetaxel (6)

Abb. 4: Strukturen von Paclitaxel (5) und Docetaxel (6).

Epothilon A (7) und B (8) wurden 1993 von Höfle et al. aus dem Myxobakterium *Sorangium cellulosum* isoliert und erweckten großes Interesse durch ihre hervorragenden biologischen Aktivitäten.^[7] Kürzlich wurde das Derivat Ixabepilon (9, Ixempra[®]) für die Behandlung von fortgeschrittenem Brustkrebs zugelassen.^[3]

[5] M. C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2325-2327.

[6] D. G. I. Kingston, *Chem. Commun.* **2001**, 867-880.

[7] a) G. Höfle, N. Bedorf, K. Gerth, H. Reichenbach, (GBF), DE-B 4138042, **1993**, [*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 52841]. b) G. Höfle, N. Bedorf, H. Steinmetz, D. Schomburg, K. Gerth, H. Reichenbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1617-1619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1567-1569.

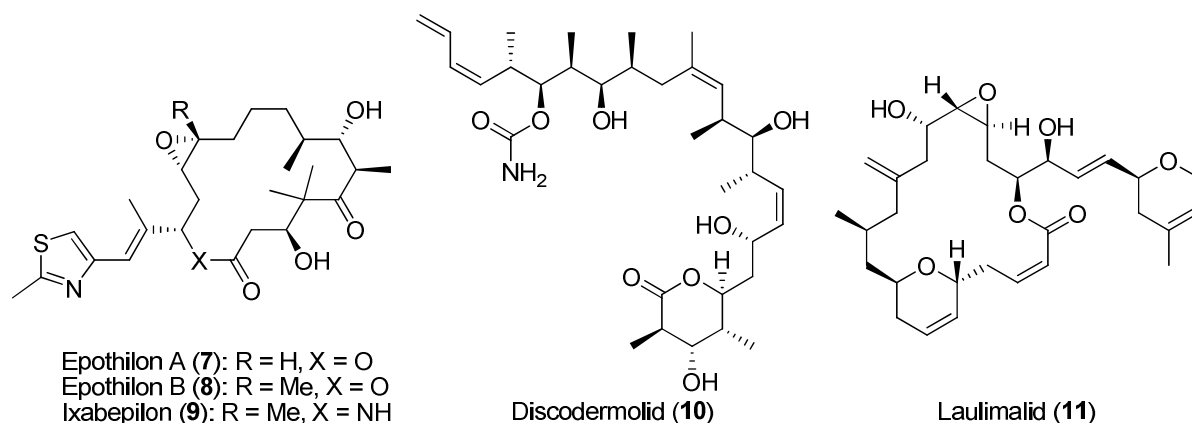


Abb. 5: Weitere Mikrotubuli-stabilisierende Naturstoffe.

Auch marine Naturstoffe sind in der Lage, Mikrotubuli auf die gleiche Weise wie Paclitaxel zu stabilisieren. Zu ihnen gehört Discodermolide (**10**), das aus dem Schwamm *Discodermia dissoluta* isoliert wurde. In klinischen Studien erwies sich **10** als zu toxisch und weitere Versuche wurden eingestellt. Laulimalide (**11**) aus dem Schwamm *Cacospongia mycofijiensis* stabilisiert Mikrotubuli ähnlich wie **5**, bindet aber nicht an die taxoide Stelle an Tubulin. Trotz Aktivität gegenüber Paclitaxel- und Epothilon-resistenten Zelllinien hat **11** bisher noch nicht den Sprung in klinische Studien geschafft (Abb. 5).^[3]

Ein weiterer interessanter mariner Naturstoff, das Eleutherobin (**12**), wurde 1997 von Lindel et al. aus einer Lederkoralle der Gattung *Eleutherobia* isoliert. **12** zeigte in ersten Tests ähnliche Aktivitäten und Selektivitäten wie Paclitaxel (**5**) (Abb. 6).^[8]

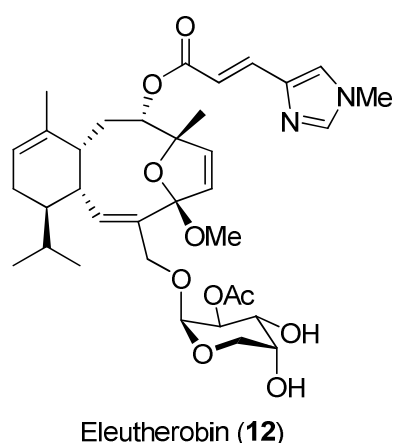


Abb. 6: Weichkoralle der Gattung *Eleutherobia*^[9] und Struktur von Eleutherobin (**12**).

Ausreichende Mengen an **12**, die für eine vollständige Erfassung der biologischen Wirkung notwendig wären, konnten bislang weder durch Isolierung (Gehalt ca. 0.01-0.02% der Trockenmasse der Koralle), noch durch Totalsynthese oder Kultivierung

[8] T. Lindel, P. R. Jensen, W. Fenical, B. H. Long, A. M. Casazza, J. Carboni, C. R. Fairchild, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8744-8745.

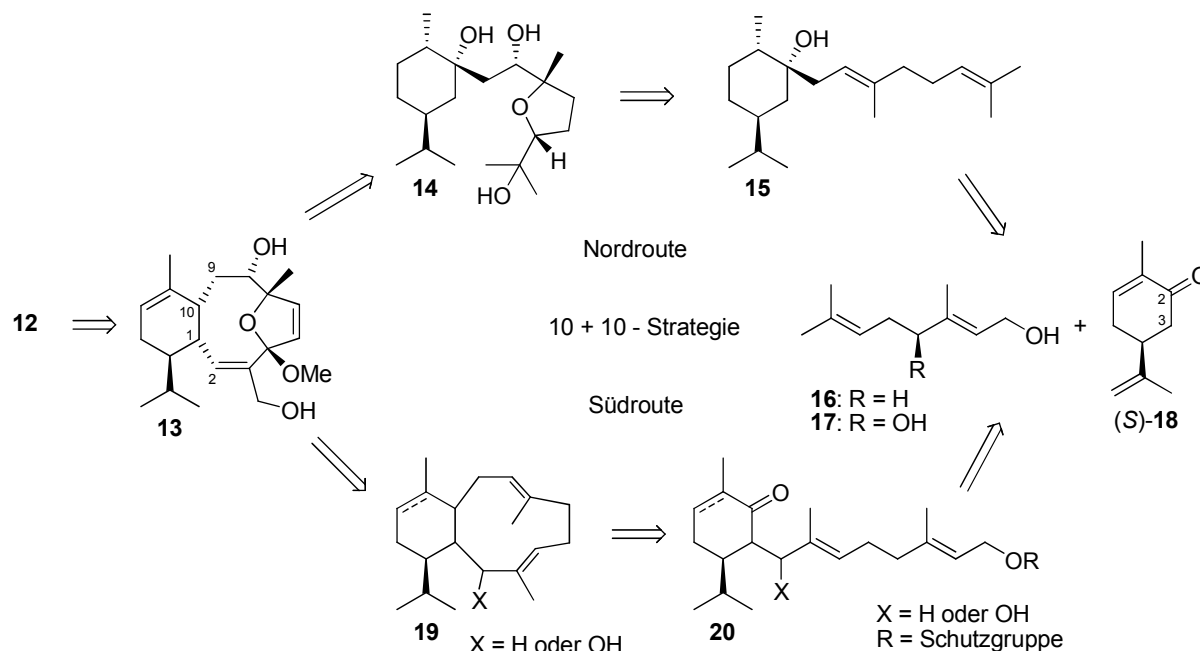
[9] D. Castoldi, L. Caggiano, L. Panigada, O. Sharon, A. M. Costa, C. Gennari, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 51-62.

von Korallen erhalten werden.^[10,11]

Fast alle auf Tubulin wirkenden Substanzen sind Naturstoffe mit sehr komplexen Strukturen. Was die Natur in den Organismen scheinbar leicht synthetisiert, ist für die Forschung meist eine sehr schwierige Aufgabe, weshalb Totalsynthesen oft über mehr als 20 Stufen führen und sie daher für den kommerziellen Einsatz unbrauchbar sind. Abhilfe könnten Halbsynthesen aus natürlich vorkommenden Vorstufen oder die Synthese einfach zugänglicher Derivate schaffen. Hierzu ist aber auch eine genaue Erforschung des Pharmakophors, also der Teilstrukturen, die für die biologischen Aktivitäten verantwortlich sind, nötig.

2 Ziele der Arbeit

Ein wichtiges Syntheseziel im Hinblick auf die Totalsynthese von Eleutherobin (**12**) ist der Aufbau des diterpenoiden Gerüsts, sowie die Synthese verschiedener Derivate für biologische Tests. Wichtig ist dabei, eine möglichst kurze und effektive Synthese zu entwickeln um viel Material für Tests zu erhalten.



Schema 9: Retrosynthese von Eleutherobin (**12**).

Das diterpenoide Gerüst von Eleutherobin (**12**) wird mit dem Namen Eunicellan- (= Cladiellan) (**24**) bezeichnet. In der Retrosynthese werden erst die Seitenketten von **12** entfernt. Dann kann der Aufbau auf zwei Wegen erfolgen: In der sogenannten Nordroute, die von Friedel untersucht wurde, sollte die Zyklisierung zu **13** über die offenkettige Verbindung **14** mit bereits eingebauter Etherbrücke erfolgen. **14** konnte

[10] T. Lindel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 806-808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 774-776.

[11] O. Taglialatela-Scafati, U. Deo-Jangra, M. Campbell, M. Roberge, R. J. Andersen, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4085-4088.

bereits durch oxidative Zyklisierung mit $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$ aus dem sogenannten 1,2-*seco*-Eunicellan **15** synthetisiert werden. Dieses Diterpenoid **15** konnte in wenigen Stufen aus den beiden Monoterpenen (*S*)-Carvon (**18**) und Geraniol (**16**) synthetisiert werden.^[12,13] Dieser Weg wird als Nordroute bezeichnet, da die erste C-C-Verknüpfung am „nördlichen Teil“ von (*S*)-Carvon (**18**), also am Keton (C2) erfolgte.

In der Südroute sollte die Zyklisierung zu **19** ohne Etherbrücke erfolgen. Dazu sollte ein 8-Carvonylgeraniol **20**, auch 9,10-*seco*-Eunicellan genannt, synthetisiert werden, welches über das Keton zu **19** zyklisiert werden könnte. Dies könnte beispielsweise über eine Sml_2 -vermittelte Zyklisierung erfolgen. **20** sollte wiederum aus den Monoterpenen **16** und **18** durch 3-Hydroxyalkylierung oder 3-Allylierung von Carvon (**18**) synthetisiert werden. Die erste C-C-Verknüpfung sollte am „südlichen Teil“ von **18** (C3) erfolgen und wird deshalb Südroute genannt. Für die Nummerierung von Carvon (**18**) wurde die Menthan-Nummerierung verwendet (Schema 9).^[14]

Da beide Routen zum Aufbau des C₂₀-Gerüsts mit der Verknüpfung zweier C₁₀-Bausteine beginnen, können sie unter dem Begriff „10 + 10 – Strategie“ zusammengefasst werden. Der große Vorteil dieser Strategie ist, dass sich durch die Verwendung von Carvon (**18**) und Geraniol (**16**) alle C-Atome bereits an der richtigen Position im Eunicellan (**24**) befinden.

Im Einzelnen wurden folgende Etappenziele formuliert:

- Versuche der Optimierung der Synthese des 1,2-*seco*-Eunicellans **15** nach Friedel durch Verwendung von kostengünstigeren Reagenzien
- Synthese eines 9,10-*seco*-Eunicellans **20** durch Hydroxyalkylierung von Carvon-Derivaten, Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Reaktion und Rolle der α,β -ungesättigten Doppelbindung
- Sml_2 -vermittelte Zyklisierungen hydroxyalkylierter Produkte
- Synthese eines 9,10-*seco*-Eunicellans **20** durch Allylierung und Versuche der Zyklisierung
- Umlagerung/Spaltung irregulär zyklisierter Eunicellane (= Isoeunicellane)
- Enantioselektive Synthese von (–)-Rosiridol (**17**) als alternativer Baustein zu **16**

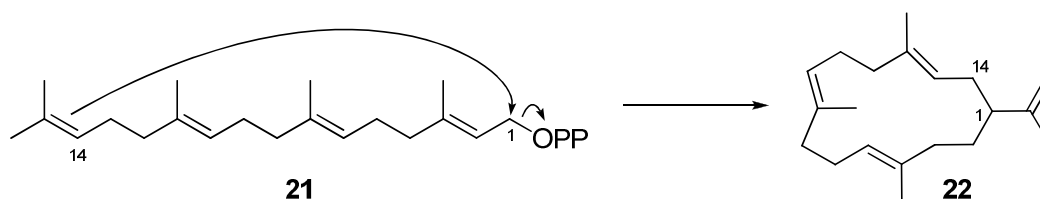
[12] M. Friedel, *Dissertation* **2005**, Ludwig-Maximilians-Universität München.

[13] M. Friedel, G. Golz, P. Mayer, T. Lindel, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1623-1626.

[14] E. Breitmaier, *Terpene*, 2. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2005**.

3 Von Cembran abgeleitete marine Diterpenoide

Ein in der Natur sehr wichtiges diterpenoides Gerüst ist Cembran (**23**). Aus diesem Gerüst lässt sich durch verschiedene Zyklisierungen eine große Zahl an Diterpenen ableiten. Der einfachste Vertreter der Cembrane, das Cembren A (**22**), entsteht in der Biosynthese direkt aus dem Schlüsselbaustein Geranylgeranylpyrophosphat (**21**) durch Zyklisierung zwischen C1 und C14 (Schema 10). **22** ist in vielen höheren Pflanzen als geruchsloser Inhaltsstoff enthalten und dient auch einigen Termiten als Pheromon.^[14]



Schema 10: Biosynthese von Cembren A (**22**) aus Geranylgeranylpyrophosphat (**21**).

In marinen Naturstoffen sind einige zyklisierte Cembrane zu finden. Ein häufiger auftretendes Gerüst ist das Eunicellan (auch Cladiellan, **24**), das eine Bindung zwischen C5 und C14 trägt. Das Asbestian (**25**) unterscheidet sich von **24** durch eine Methylverschiebung. Briaran (**26**) besitzt ebenso wie **24** und **25** ein Bicyclo[8.4.0]tetradecan-Gerüst, jedoch tritt die Bindungsknüpfung zwischen C3 und C8 auf. Das Gerüst des Verticillans (**27**) ist durch eine Bindung zwischen C5 und C15 von Cembran (**23**) abgeleitet. Dolabellan (**28**) und Dolastan (**29**) sind miteinander verwandt, da beide eine Bindung zwischen C4 und C14 besitzen. **28** weist zwei verschobene Methylgruppen und **29** eine zusätzliche Bindung zwischen C6 und C11 auf. Das in Pflanzen vorkommende Taxan (**30**), das diterpenoide Gerüst von Paclitaxel (**5**), lässt sich durch Bindungen zwischen C3 und C8 und C11 und C15 von **23** ableiten.^[14]

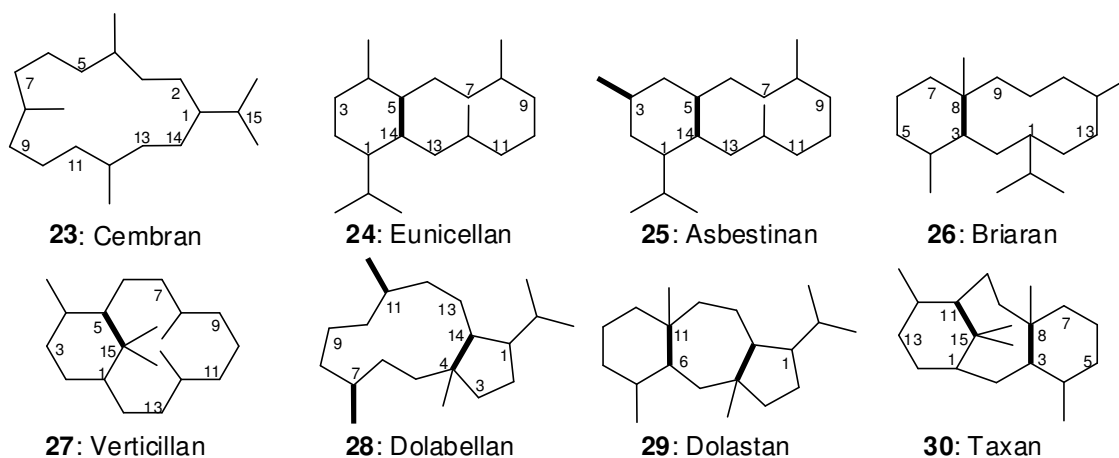


Abb. 7: Vom Cembran **23** abgeleitete Gerüste (fett: neue Bindungen; Methylverschiebungen).

3.1 Marine Naturstoffe mit Eunicellan-Gerüst

Namensgeber für die Eunicellane ist das Eunicellin (**31**), welches aus der Octokoralle *Eunicella stricta* isoliert wurde und zwischen C2 und C9 durch ein Sauerstoffatom verbrückt ist (neue Nummerierung für Eunicellane).^[15] Das unverbrückte Eunicellan **32** wurde von Ortega et al. aus *Eunicella labiata* extrahiert.^[16]

Eine sehr interessante Gruppe sind die 4,7-Oxaeunicellane, die auch Eleutheside genannt werden. Die ersten Vertreter waren Sarcodictyin A (**33**) und B (**34**) aus der Weichkoralle *Sarcodictyon roseum*. Sie liegen an C4 als Halbketale vor, sind an C15 zu Carbonsäureestern oxidiert und tragen an C8 eine *N*-Me-Urocansäure-Seitenkette.^[17] Weitere Vertreter der Sarcodictyine konnten ebenfalls aus *Sarcodictyon roseum* und aus *Bellonella albiflora* isoliert werden.^[18]

An C15 glykosylierte Vertreter sind Eleuthesid A (**35**) und B (**36**), die von Ketzinel et al. aus der Weichkoralle *Eleutherobia aurea* isoliert wurden. Sie unterscheiden sich durch die Anordnung der Acetylierung in der Arabinoseseitenkette.^[19]

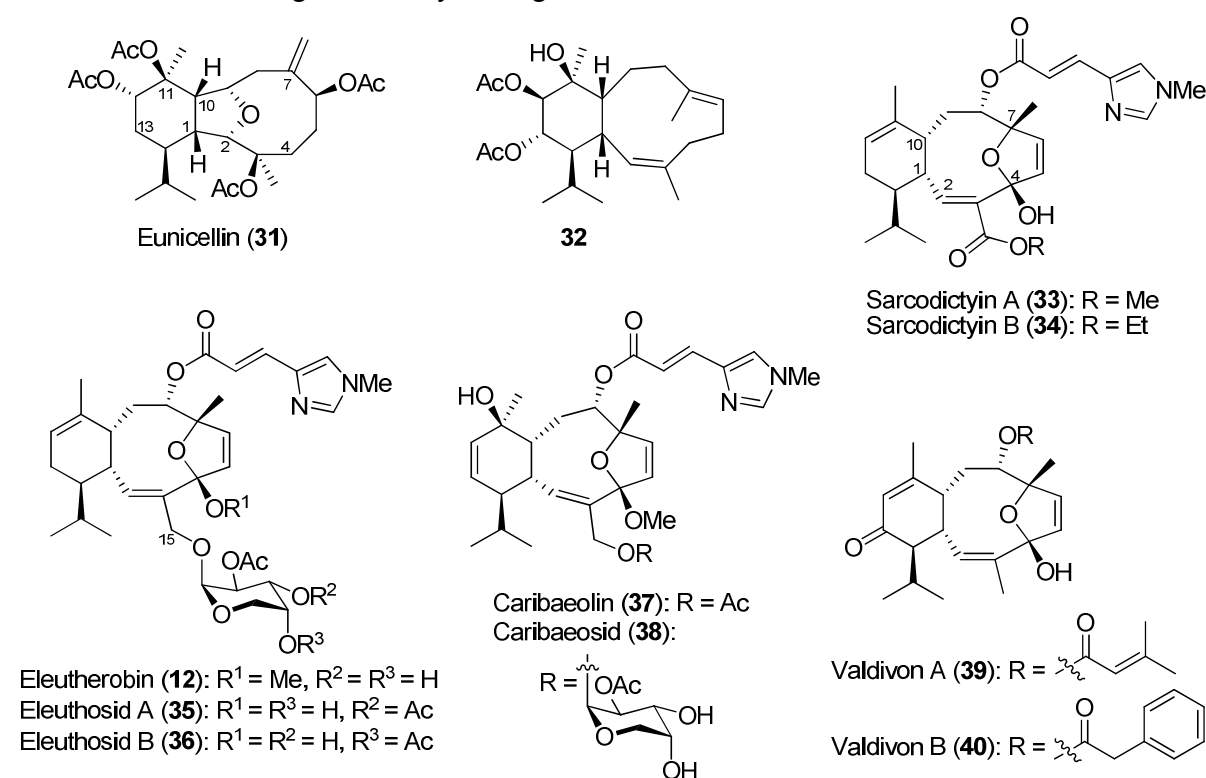


Abb. 8: Marine Naturstoffe mit Eunicellan-Kohlenstoffgerüst.

[15] O. Kennard, D. G. Watson, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 24, 2879-2884.

[16] M. J. Ortega, E. Zubía, J. Salvá, *J. Nat. Prod.* **1997**, 60, 485-487.

[17] M. D'Ambrosio, A. Guerriero, F. Pietra, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 2019-2027.

[18] M. D'Ambrosio, A. Guerriero, F. Pietra, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 964-976; b) Y. Nakao, S. Yoshida, S. Matsunaga, N. Fusetani, *J. Nat. Prod.* **2003**, 66, 524-527.

[19] S. Ketzinel, A. Rudi, M. Schleyer, Y. Benayahu, Y. Kashman, *J. Nat. Prod.* **1996**, 59, 873-875.

Weitere Substanzen mit 4,7-Oxaeunicellan-Gerüst sind Valdivon A (**39**) und B (**40**) aus der Weichkoralle *Alcyonium valdivae*, die an C13 zum Keton oxidiert sind. Die Hydroxyfunktion an C8 ist bei **39** mit der 3-Methylcrotonsäure und bei **40** mit der Phenyllessigsäure verestert. C15 ist zur Methylgruppe reduziert.^[20]

Die aus einer Weichkoralle der Spezies *Eleutherobia* isolierte Verbindung Eleutherobin (**12**) trägt wie **35** und **36** eine acetylierte Arabinoseeinheit und eine *N*-Me-Urocansäureeinheit. An C4 liegt es als Ketal vor.^[8] Aus der Koralle *Erythropodium caribaeorum* konnten Cinel et al. neben weiteren Derivaten von **12** noch Caribaeolin (**37**) und Caribaeosid (**38**) isolieren, die an C11 eine Hydroxygruppe und zwischen C12 und C13 eine Doppelbindung tragen (Abb. 8).^[21]

Großes Interesse fanden Sarcodictyin A (**33**) und B (**34**) und vor allem Eleutherobin (**12**) aufgrund ihrer interessanten biologischen Aktivitäten, denn sie sind in der Lage Mikrotubuli ähnlich wie Paclitaxel (**5**) zu stabilisieren und die Mitose zu unterbrechen.^[22,23]

3.2 Eleutherobin (**12**)

3.2.1 Antimitotische Wirkung, Wirkmechanismus und Struktur-Aktivitäts-beziehungen

In biologischen Tests konnte festgestellt werden, dass Eleutherobin (**12**) eine ähnliche Wirkung wie Paclitaxel (**5**) besitzt. **12** konkurriert mit **5** um dessen Bindungsstelle an den Mikrotubuli, wodurch deren Depolymerisation gehemmt wird und Apoptose eingeleitet wird. Gegenüber einer Vielzahl an Krebszelllinien besitzt **12** eine vergleichbare Wirkung wie **5**. In Tabelle 2 sind die IC₅₀-Werte beider Verbindungen gegenüber einigen humanen Krebszelllinien angegeben. Eleutherobin (**12**) besitzt meist eine etwas schwächere Wirkung gegenüber den angegebenen Zelllinien als Paclitaxel (**5**). Außer bei der Krebszelllinie 1A9PTX22, eine durch Punktmutation der β -Tubulineinheit veränderte Eierstockkrebszelllinie, die verstärkte Resistenz gegen **5** zeigt, besitzt Eleutherobin (**12**) eine unveränderte Wirkung.^[22,23,24]

[20] Y. Lin, C. A. Bewley, D. J. Faulkner, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7977-7984.

[21] B. Cinel, M. Roberge, H. Behrisch, L. van Ofwegen, C. B. Castro, R. J. Andersen, *Org. Lett.* **2000**, 2, 257-260.

[22] E. Hamel, D. L. Sackett, D. Vourloumis, K. C. Nicolaou, *Biochemistry* **1999**, 38, 5490-5498.

[23] B. H. Long, J. M. Carboni, A. J. Wasserman, L. A. Cornell, A. M. Casazza, P. R. Jensen, T. Lindel, W. Fenical, C. R. Fairchild, *Cancer Res.* **1998**, 58, 1111-1115.

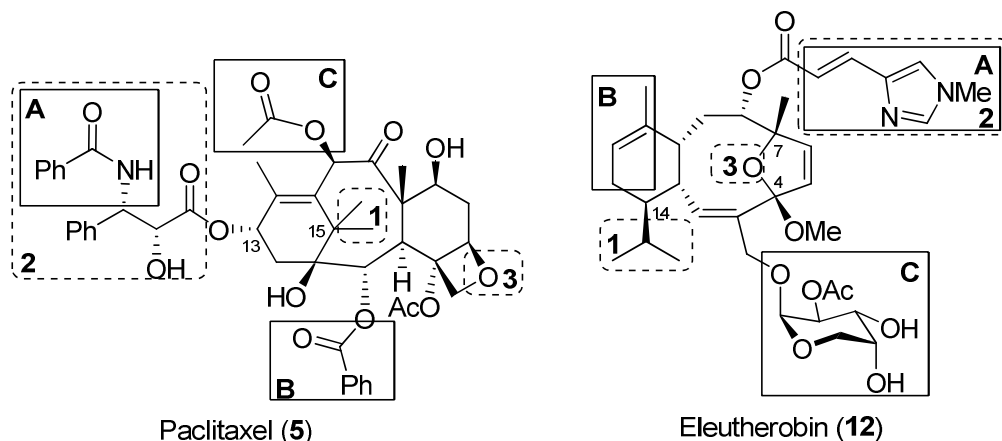
[24] K.-H. Altmann, *Curr. Op. Chem. Biol.* **2001**, 5, 424-431.

Tabelle 2: Wirkung von **5** und **12** auf den humanen Krebszellwachstum [IC_{50} -Werte (nM)].

	PC3 (Prostata)	LOX-IMV1 (Haut)	MCF-7 (Brust)	1A9 (Eierstock)	1A9PTX22 (Eierstock)	A549 (Lunge)
Paclitaxel (5)	4	6	2	4	60	2
Eleutherobin (12)	20	30	10	40	30	14

Von Paclitaxel (**5**) ist bekannt, dass es in der Stöchiometrie von 1:1 in einer T-förmigen Konformation an eine hydrophobe Tasche des β -Tubulins bindet, die sich in der Nähe des sogenannten M-Loops befindet. Diese Struktureinheit ist für den Kontakt zwischen den angrenzenden Protofilamenten verantwortlich und durch die Bindung von Paclitaxel (**5**) werden diese Wechselwirkungen verstärkt und die Depolymerisation wird verhindert. Eine andere Theorie ist, dass Paclitaxel (**5**) durch Bindung an β -Tubulin die Hydrolyse von GTP (Guanosintriphosphat) zu GDP (Guanosindiphosphat) stört, welche die Polymerisation und Depolymerisation von Tubulin steuert und somit für die Stabilität der Mikrotubuli verantwortlich ist.^[25]

Wichtig für die Erforschung von Eleutherobin (**12**), vor allem im Hinblick auf die Synthese von Derivaten, sind Informationen über die aktiven Teilstrukturen des Naturstoffs, sowie Erkenntnisse über die Art der Bindung von **12** an β -Tubulin. In der Literatur werden dazu zwei verschiedene Pharmakophormodelle diskutiert. Ojima et al. berechneten die Vorzugskonformationen von **5** und **12** und überlagerten diese, wodurch sie die Bereiche **A**, **B** und **C** erhielten, in denen die stärksten Überlappungen zu finden waren (Abb. 9).^[26]

**Abb. 9:** Pharmakophormodell nach Ojima et al. (**A**, **B**, **C**) und Ginnakakou et al. (gestrichelt: **1**, **2**, **3**).

Giannakakou et al. passten ein Modell von Sarcodictyin A (**33**) in die taxoide Bindungstasche ein und erhielten aus den Überlappungen mit eingepasstem

[25] a) J. P. Snyder, J. H. Nettles, B. Cornett, K. H. Downing, E. Nogales, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5312-5316. b) L. He, G. A. Orr, S. B. Horwitz, *DDT* **2001**, *6*, 1153-1164.

[26] I. Ojima, S. Chakravarty, T. Inoue, S. Lin, L. He, S. B. Horwitz, S. D. Kuduk, S. J. Danishefsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 4256-4261.

Paclitaxel (**5**) ihr Pharmakophormodell für die Eleutheside mit den wichtigen Bereichen **1**, **2** und **3** (Abb. 10).^[27]

Analoge Untersuchungen wurden von beiden Gruppen auch mit den Epothilonen durchgeführt und daraus ein Pharmakophor für die Epothilone entwickelt. Eine elektronenkristallographische Struktur des Epothilon-A-Tubulin-Komplexes widersprach jedoch der Hypothese eines gemeinsamen Pharmakophors mit **5**.^[28]

Einige Struktur-Aktivitätsbeziehungen konnten durch Synthese und Isolierung von Derivaten und anschließenden biologischen Tests entwickelt und mit den oben genannten Pharmakophor-Modellen verglichen werden. Dabei bestätigte sich, dass die Urocansäure-Seitenkette, vor allem die Anwesenheit der Doppelbindung, sowie beide Stickstoffatome des Imidazols entscheidend für die Aktivität sind. Änderungen am Ketal sind möglich, sowie Substitution der Arabinose-Seitenkette durch beispielsweise Ester, wie sie in Sarcodictyin A (**33**) und B (**34**) zu finden sind. Freie Alkohole an C15 führen zum Verlust der Aktivität, Oxidation oder Reduktion der C11/C12 Doppelbindung verändern die Aktivität nur geringfügig.^[29,30]

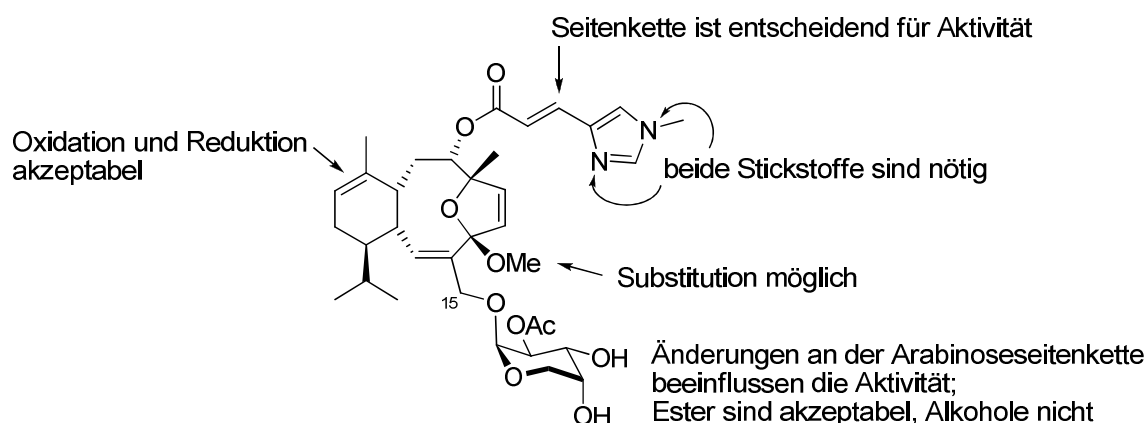


Abb. 10: Struktur-Aktivitätsbeziehungen von **12**.

Da vereinfachte Derivate, wie Verbindung **62** (Kapitel II.3.2.2) auch die Fähigkeit besitzen Mikrotubuli zu stabilisieren, bleiben für die Forschung noch viele Möglichkeiten offen, vereinfachte, leichter zugängliche und aktive Derivate von **12** zu synthetisieren.

[27] P. Giannakakou, R. Gussio, E. Nogales, K. H. Downing, D. Zaharevitz, B. Bollbuck, G. Poy, D. Sackett, K. C. Nicolaou, T. Fojo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 2904-2909.

[28] D. W. Heinz, W.-D. Schubert, G. Höfle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1324-1327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1298-1301.

[29] K. C. Nicolaou, N. Winssinger, D. Vourloumis, T. Ohshima, S. Kim, J. Pfefferkorn, J.-Y. Xu, T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10814-10826.

[30] a) B. Cinel, M. Roberge, H. Behrisch, L. Van Ofwegen, C. B. Castro, R. J. Andersen, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 257-260; b) R. Britton, E. D. de Silva, C. M. Bigg, L. M. McHardy, M. Roberge, R. J. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8632-8633.

3.2.2 Synthesen des Eunicellan-Gerüsts von Eleutherobin (12)

In der Synthese des 4,7-Oxaeunicellan-Gerüsts von **12** ist der Aufbau des Rings B mit oder ohne Etherbrücke (= Ring C) eine große Herausforderung (Abb. 11). In der Literatur gibt es viele Ansätze zur Lösung dieses Problems, die im Folgenden zusammengefasst sind.

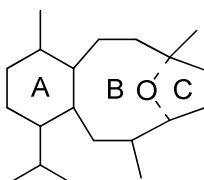
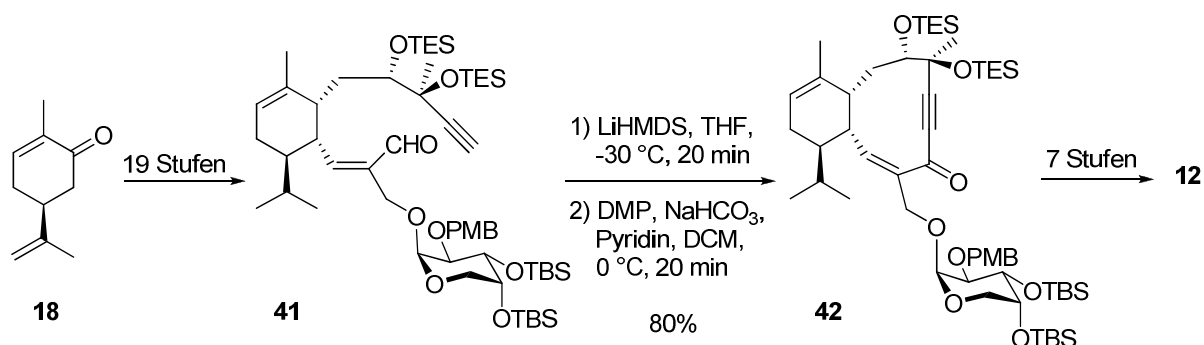


Abb. 11: Eunicellan- bzw. 4,7-Oxaeunicellan-Gerüst.

3.2.2.1 Totalsynthesen von Eleutherobin (12)

Die erste Totalsynthese wurde von Nicolaou et al. 1997 veröffentlicht und geht von (*S*)-Carvon (**18**) aus. In 19 Stufen erfolgte die Synthese des Alkins **41**, wobei die Glycosilierung mit Hilfe der Schmidtschen Trichloracetimidat-Methode durchgeführt wurde. Der Ringschluss zum Makrozyklus (Ring B) erfolgte durch eine intra-molekulare Acetylid-Aldehyd-Kondensation mit LiHMDS. Anschließende Oxidation mit DMP führte zu Bizeyklus **42**, welcher in weiteren sieben Stufen zu **12** in einer Gesamtausbeute von 1.4% (28 lineare Stufen) umgesetzt werden konnte (Schema 11).^[31]

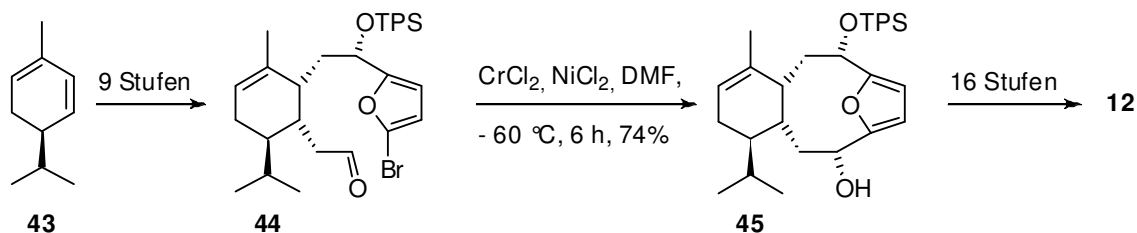


Schema 11: Totalsynthese nach Nicolaou.

Die Gruppe um Danishefsky veröffentlichte 1999 eine Totalsynthese von **12**, in der als chirale Ausgangsverbindung (–)- α -Phellandren (**43**) verwendet wurde. In neun Stufen wurde die offenkettige Verbindung **44** erhalten, die durch eine Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion zum Trizeyklus **45** zyklisiert wurde. Anders als bei Nicolaou et

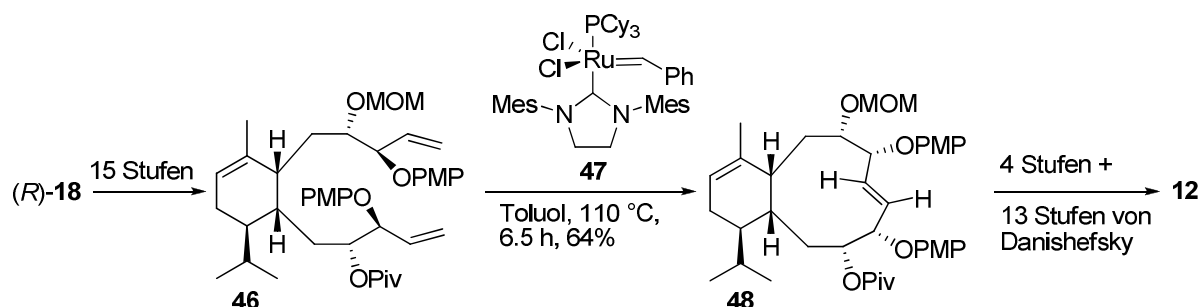
[31] a) K. C. Nicolaou, F. van Delft, T. Oshima, D. Vourloumis, J. Xu, S. Hosokawa, J. Pfefferkorn, S. Kim, T. Li, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2630-2634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2520-2524. b) K. C. Nicolaou, T. Ohshima, S. Hosokawa, F. L. van Delft, D. Vourloumis, J. Y. Xu, J. Pfefferkorn, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8674-8680. c) K. C. Nicolaou, J. Y. Xu, S. Kim, J. Pfefferkorn, T. Ohshima, D. Vourloumis, S. Hosokawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8661-8673.

al. wurde die Arabinose-Seitenkette erst am Schluss durch eine modifizierte Stille-Kupplung zusammen mit C15 eingeführt. Die Totalsynthese erfolgte in 27 linearen Stufen in einer Gesamtausbeute von 0.13% (Schema 12).^[32]



Schema 12: Totalsynthese nach Danishefsky.

Von den Gruppen Metz und Gennari wurden zwei formale Totalsynthesen veröffentlicht, wobei Metz eine offenkettige Vorstufe der Synthese von Nicolaou erstellten.^[33] In der Synthese von Gennari wurde die offenkettige Verbindung **46** aus (*R*)-Carvon (**18**) synthetisiert. Der Ringschluss zum Bizyklus **48** erfolgte über eine Ringschluss-Metathese mit einem Grubbs-Katalysator **47** der zweiten Generation. Nach weiteren vier Stufen wurde die Syntheseroute von Danishefsky erreicht (Schema 13).^[34]



Schema 13: Ringschluss-Metathese in der formalen Totalsynthese von Gennari.

3.2.2.2 Weitere Synthesewege

Winkler et al. bauten durch eine Tandem-Diels-Alder-Cycloaddition Tetrazyklus **52** auf. Nach Deprotonierung von **49** mit K_2CO_3 bildete sich durch Grob-Fragmentierung der Makrozyklus **51**, der dann weiter zum Bishemiketal **52** zyklisierte, welches einem 4,7-Oxaeunicellan mit zusätzlicher Etherbrücke zwischen C2 und C8 entspricht (Schema 14, Bsp. 1).^[35] Chandrasekhar et al. synthetisierten durch Zyklisierung von

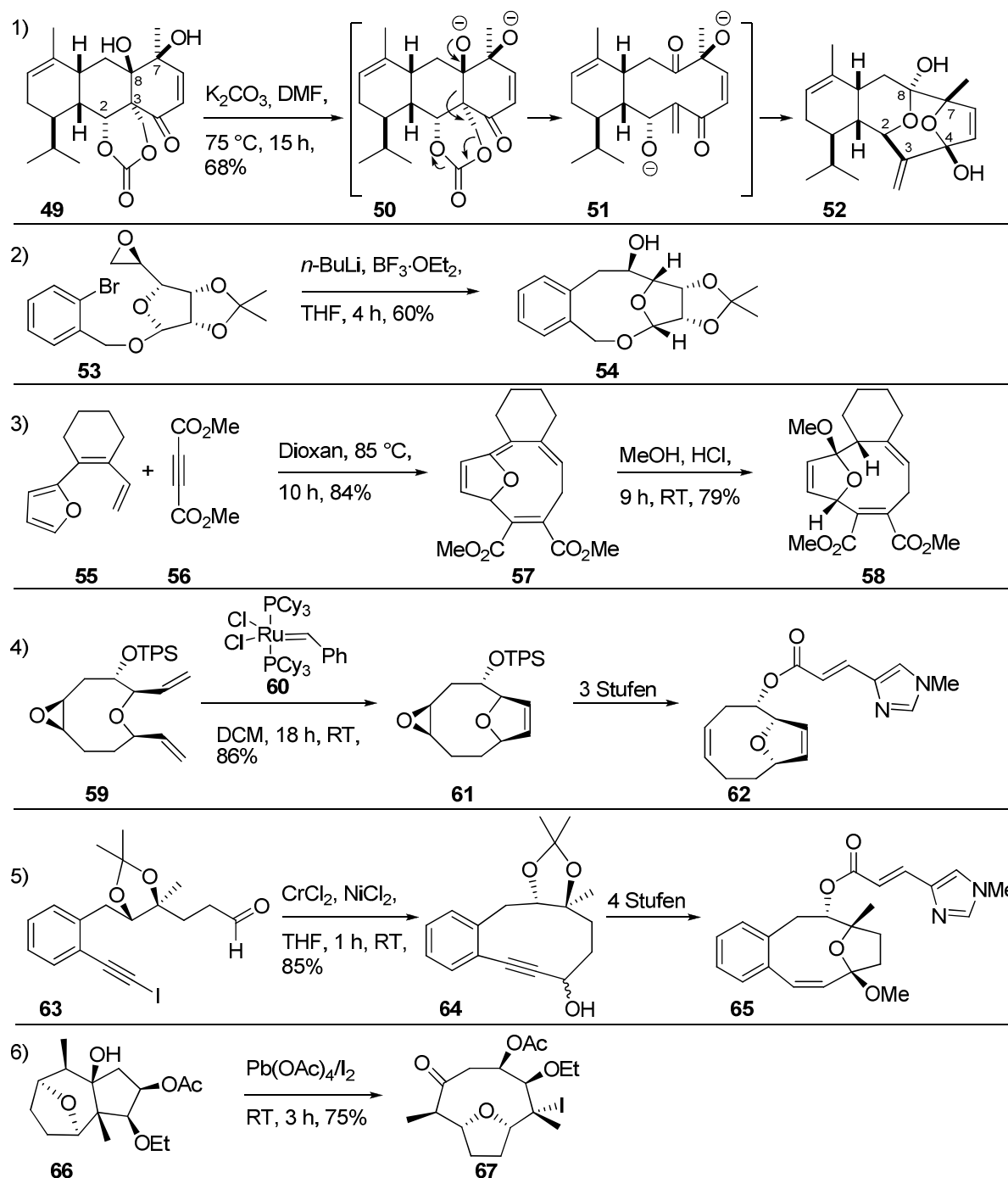
[32] X.-T. Chen, S. K. Bhattacharya, B. Zhou, C. E. Gutteridge, T. R. R. Pettus, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6563-6579.

[33] N. Ritter, P. Metz, *Synlett* **2003**, *15*, 2422-2424.

[34] D. Castoldi, L. Caggiano, L. Panigada, O. Sharon, A. M. Costa, C. Gennari, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 594-597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 588-591.

[35] J. D. Winkler, K. J. Quinn, C. H. MacKinnon, S. D. Hiscock, E. C. McLaughlin, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1805-1808.

53 mit $n\text{-BuLi}/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ den sauerstoffhaltigen Trizyklus **54**, der in Tests zytotoxisch gegenüber der Brustkrebszelllinie HBL-100 war (Bsp. 2).^[36]



Schema 14: Verschiedene Synthesewege zum Aufbau des Ring B.

Durch eine [8+2]-Cycloaddition von **55** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**56**) und anschließende Umsetzung mit Methanol konnte von Zhang et al. Ketal **58** erhalten werden (Bsp. 3).^[37] Die Gruppe von Holmes konnten das Derivat **61** des

[36] S. Chandrasekhar, V. Jagadeshwar, C. Narsihmulu, M. Sarangapani, D. R. Krishna, J. Vidyasagar, D. Vijay, N. Sastry, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 3687-3689.

[37] Zhang, Y. Wang, C. Buckingham, J. W. Herndon, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1665-1667.

Naturstoffs durch Ringschluss-Metathese von **59** herstellen. Der daraus synthetisierte Ester **62** wurde in biologischen Tests auf die Fähigkeit untersucht, Mikrotubuli zu stabilisieren (Bsp. 4). **62** war nur um den Faktor zehn schwächer als Paclitaxel (**5**).^[38] Durch eine Nozaki-Hiyama-Kishi-Kupplung konnten Sandoval et al. Zyklus **64** erhalten, der dann weiter zum Ketal **65** umgesetzt wurde (Bsp. 5).^[39] Mithilfe einer β -Spaltung des Trizyklus **66** konnten Montaña et al. Verbindung **67** erhalten, die dem Ring B und C von **12** entspricht (Schema 14, Bsp. 6).^[40] Durch Ringschluss-Metathese konnten Kaliappan et al.^[41] und Malik et al. die neungliedrigen sauerstoffhaltigen Ringe **68** und **69** synthetisieren (Abb. 12).^[42]

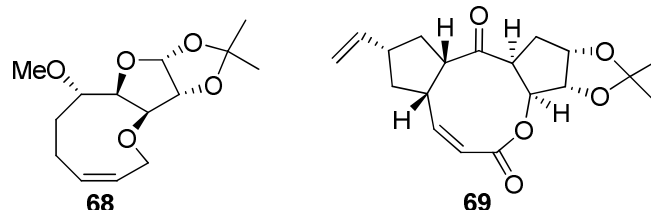


Abb. 12: Synthetisierte Derivate durch Ringschluss-Metathese.

Weitere Syntheseintermediate, bei denen der Ringschluss zu Ring B fehlt, konnten von Carter et al.^[43] (**70**), Tsypysheva et al.^[44] (**71**), Scalabrino et al.^[45] (**72**) und Dhulut et al.^[46] (**73**) erhalten werden. Durch intramolekulare Diels-Alder-Cycloaddition konnten die einfachen Vorstufen **74**, **75** und **76** von Bruyère et al.^[47], Kim et al.^[48] und Jung et al.^[49] synthetisiert werden (Abb. 13).

-
- [38] G. C. H. Chiang, A. D. Bond, A. Ayscough, G. Pain, S. Ducki, A. B. Holmes, *Chem. Commun.* **2005**, 1860-1862.
 [39] C. Sandoval, J. L. López-Pérez, F. Bermejo, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11738-11747.
 [40] Á. M. Montaña, S. Ponzano, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8299-8304.
 [41] K. P. Kaliappan, N. Kumar, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7461-7469.
 [42] C. K. Malik, M. F. Hossain, S. Ghosh, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3063-3066.
 [43] R. Carter, K. Hodgetts, J. McKenna, P. Magnus, S. Wren, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4367-4382.
 [44] I. P. Tsypysheva, A. M. Kuhnakova, F. A. Valeev, G. A. Tolstikov, *Chem. Nat. Compd.* **2001**, *37*, 490-492.
 [45] G. Scalabrino, X.-W. Sun, J. Mann, A. Baron, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 318-327.
 [46] S. Dhulut, A. Bourin, M. I. Lannou, E. Fleury, N. Lensen, E. Chelain, A. Pancrazi, J. Ardisson, J. Fahy, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5235-5243.
 [47] H. Bruyère, C. Dos Reis, S. Samaritani, S. Ballereau, J. Royer, *Synthesis* **2006**, *10*, 1673-1681.
 [48] P. Kim, M. H. Nantz, M. J. Kurth, M. M. Olmstead, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1831-1834.
 [49] M. E. Jung, A. Huang, T. W. Johnson, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1835-1837.

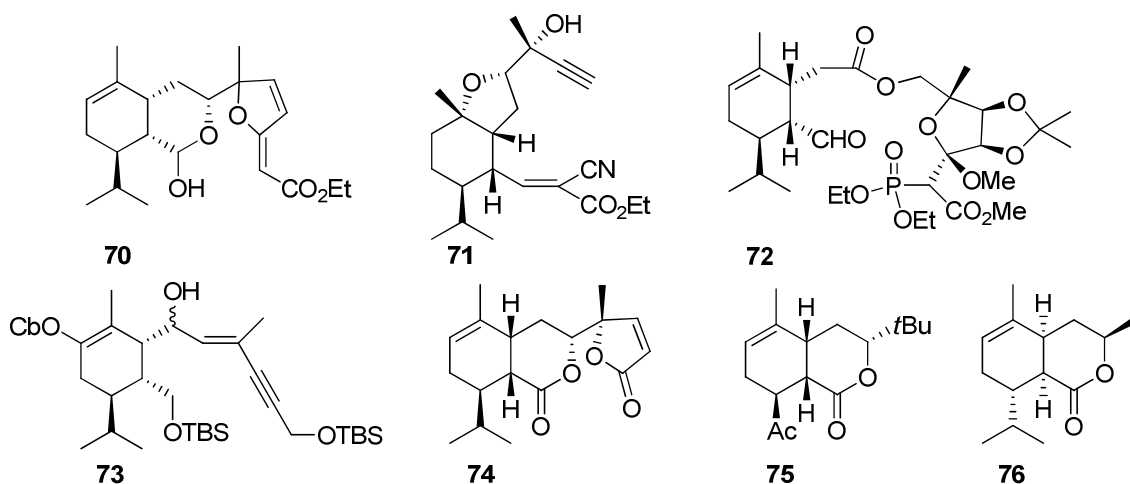
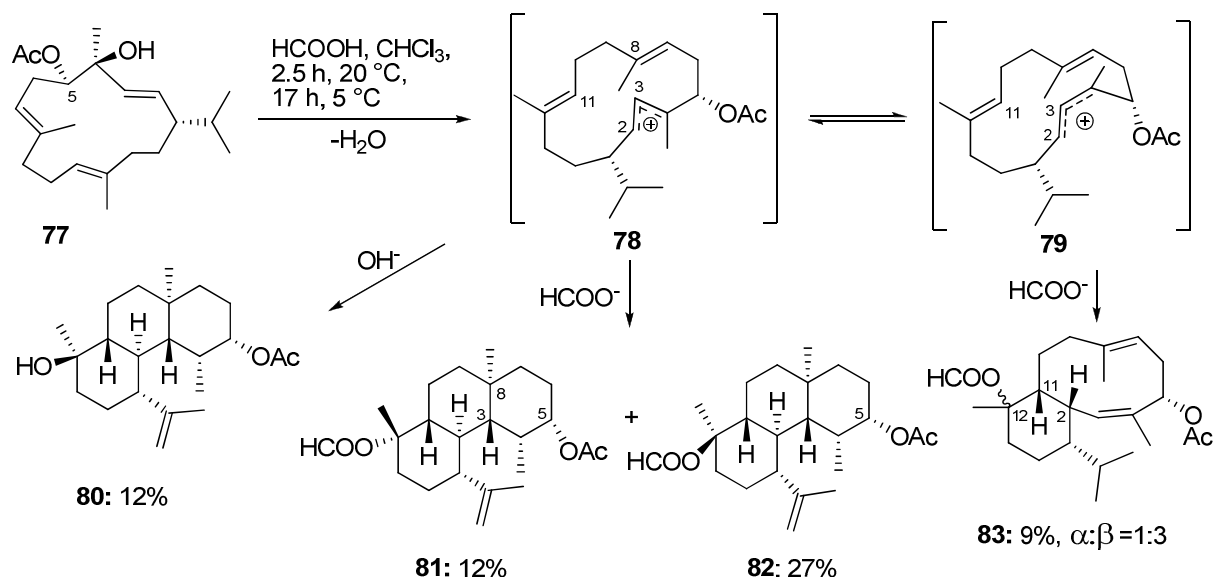


Abb. 13: Weitere Syntheseintermediate.

3.2.2.3 Zyklisierung von Cembranen

Einen sehr interessanten Syntheseweg beschreiben Shpatov et al., indem sie versuchten, verschiedene Cembrane aus der sibirischen Zirbelkiefer *Pinus sibirica* zu zyklisieren.^[50] Ähnliche Versuche wurden auch schon von Dauben et al. unternommen, die aber nur trizyklische Verbindungen isolieren konnten.^[51]

Schema 15: Zyklisierung von 5 α -Acetoxyisocembrol (**77**).

Bei der Zyklisierung von 5 α -Acetoxyisocembrol (**77**) mit Ameisensäure in CHCl_3 wurde neben den trizyklischen Verbindungen **80**, **81** und **82** auch das Eunicellan **83** als 1:3-Mischung zweier Diastereomere in 9% Ausbeute erhalten. Shpatov et al.

[50] a) A. V. Shpatov, M. M. Shakirov, V. A. Raldugin, *Chem. Nat. Compd.* **1994**, *30*, 595-598; b) A. V. Shpatov, M. M. Shakirov, Y. V. Gatilov, T. V. Rybalova, V. A. Raldugin, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 224-235.

[51] W. G. Dauben, J. P. Hubbell, P. Oberhansli, W. E. Thiessen, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 669-673.

beschreiben die Bildung von **80**, **81**, **82** aus Kation **78** durch zweifache Zyklisierung und Dehydrierung der Isopropylgruppe. Dagegen zyklisiert das postulierte Kation **79** nur zwischen C11 und C2 und bildet Eunicellan **83** (Schema 15).^[52]

3.3 Cubitan – ein irreguläres diterpenoides Gerüst

3.3.1 Isolierung und Synthese von (+)-Cubiten (**84**)

Prestwich et al. isolierten 1978 aus dem Verteidigungssekret der Stirndrüsen der Soldaten der ostafrikanischen Termiten *Cubitermes umbratus* Williams ein bis dahin unbekanntes Diterpenoid, das (+)-Cubiten (**84**).^[53] **84** besitzt ein dimethyliertes Cyclododeca-1,5-dien-Gerüst (= Cubitan) mit zwei *cis*-ständigen Isopropenylgruppen an C8 und C10. **84** ist ein Diterpenoid, in dem eine Isopreneinheit irregulär an drei andere geknüpft ist. Aus dem Verteidigungssekret konnten neben **84** (23%) noch drei reguläre Diterpenoide isoliert werden: **85** (24%), Cembren A (**22**, 40%) und (3*Z*)-Cembren A (**86**, 12%) (Abb. 14).^[54] Als weitere (+)-Cubiten-Quelle dienen ebenfalls die Stirndrüsen der Soldaten von *Cubitermes ugandensis*. Daraus konnte neben **84**, **85** und **22** ein weiteres Diterpenoid mit irregulärem Gerüst isoliert werden, das Cubugen **87**.^[55] In den Sekreten weiterer Termiten der *Cubitermes* und *Crenetermes* Spezies konnte **84** gaschromatographisch nachgewiesen werden.^[56]

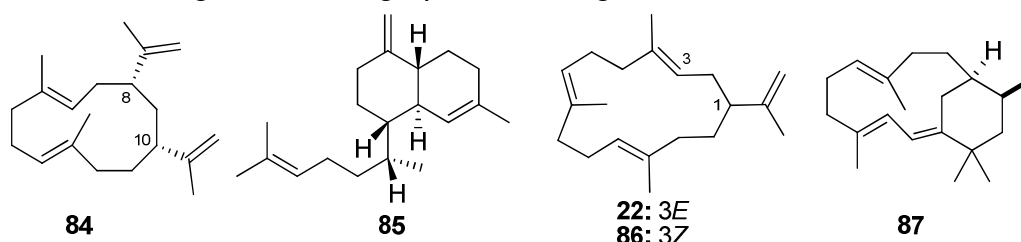


Abb. 14: Isolierte Diterpenoide aus *Cubitermes umbratus* und *Cubitermes ugandensis*.

Kürzlich konnte Cubiten (**84**) mittels GC/MS im Tausendgüldenkraut *Centaurium erythraea* Rafn mit einem Gehalt von 0.1% nachgewiesen werden.^[57]

Die Struktur von **84** konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, wobei jedoch nur die relative Stereochemie bestimmt werden konnte.^[53]

1979 wurde von Vig et al. eine Totalsynthese von **84** veröffentlicht, die von dem

[52] A. V. Shpatov, M. M. Shakirov, V. A. Raldugin, *Russ. J. Org. Chem.* **2000**, 36, 1127-1138.

[53] G. D. Prestwich, D. F. Wiemer, J. Meinwald, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2560-2561.

[54] a) D. F. Wiemer, J. Meinwald, G. D. Prestwich, I. Miura, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3950-3952.

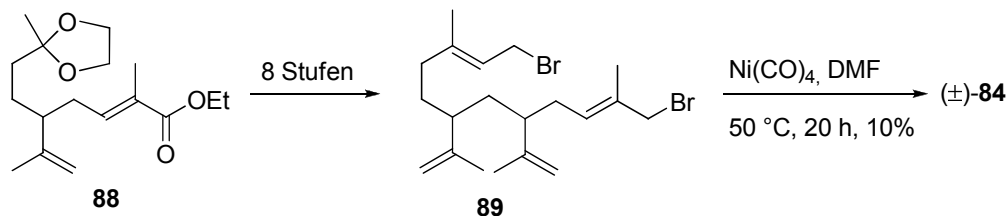
b) D. F. Wiemer, J. Meinwald, G. D. Prestwich, B. A. Solheim, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 191-192.

[55] M. S. Tempesta, J. K. Pawlak, T. Iwashita, Y. Naya, K. Nakanishi, G. D. Prestwich, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2079-2081.

[56] G. D. Prestwich, *J. Chem. Ecol.* **1984**, 10, 1219-1231.

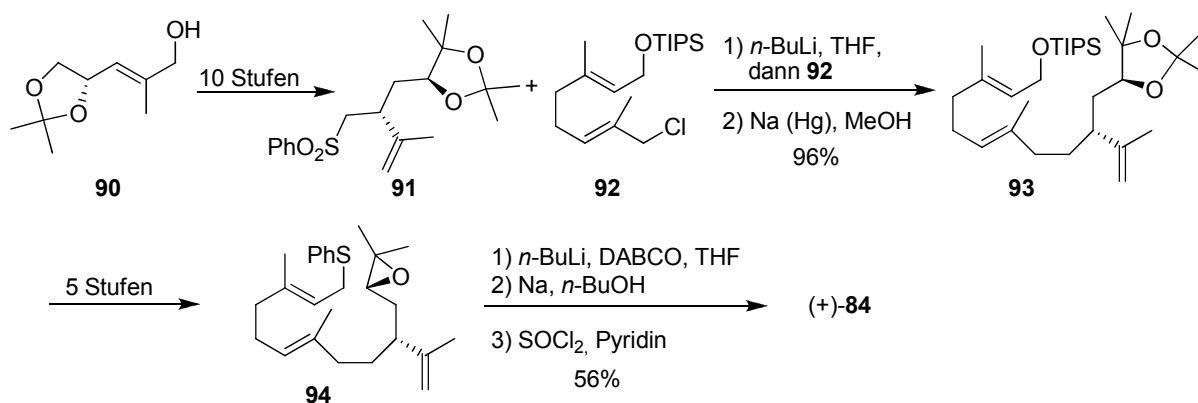
[57] O. Jovanović, N. Radulović, G. Stojanović, R. Palić, B. Zlatković, B. Gudžić, *J. Essential Oil Research* **2009**, 21, 317-322.

literaturbekannten Ester **88** ausgeht, welcher in acht Stufen zum Dibromid **89** umgesetzt wurde. Die Makrozyklisierung erfolgte nach einer Vorschrift von Corey, in der das allylische Dibromid mit Nickeltetracarbonyl zu **84** in 10% Ausbeute umgesetzt wurde.^[58] Die Synthese, ausgehend von **88**, erfolgte in neun Stufen mit 0.34% Ausbeute (Schema 16).^[59]



Schema 16: Totalsynthese von **84**.

Erst durch eine enantioselektive Synthese von (+)-**84** konnten Kodama et al. die absolute Stereochemie auf 8*R*,10*R* festlegen.^[60,61] Die Synthese geht vom literaturbekannten Allylalkohol **90**, der aus D-Mannitol hergestellt werden konnte, aus, welcher in zehn Stufen zum Sulfon **91** umgesetzt wurde. Anschließend wurde **91** mit dem von Geraniol (**16**) abgeleiteten Chlorid **92** gekuppelt und die Sulfonylgruppe anschließend reduktiv zu **93** eliminiert. Nach weiteren fünf Schritten konnte das Sulfid **94** erhalten werden. Die Zyklisierung erfolgte durch intramolekulare Reaktion eines α -Sulphenylcarbanions mit dem Epoxid. Nach Reduktion der Thiophenyl-Gruppe und Dehydrierung mit SOCl_2 konnte (+)-**84** nach 20 linearen Stufen und in einer Gesamtausbeute von 2.8% synthetisiert werden (Schema 17).^[61]



Schema 17: Enantioselektive Totalsynthese von (+)-Cubiten (**84**).

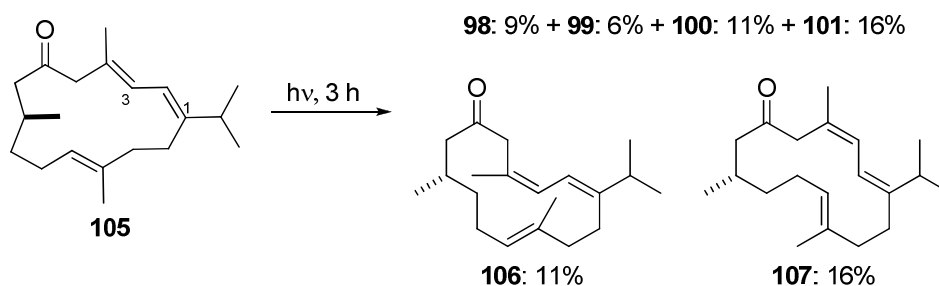
[58] E. J. Corey, H. A. Kist, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 667-668.

[59] O. P. Vig, S. S. Bari, I. R. Trehan, R. Vig, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **1980**, *19B*, 446-449.

[60] Synthese von (\pm)-**84**: a) M. Kodama, T. Takahashi, T. Kojima, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3397-3400. b) M. Kodama, T. Takahashi, T. Kojima, S. Itô, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7055-7062.

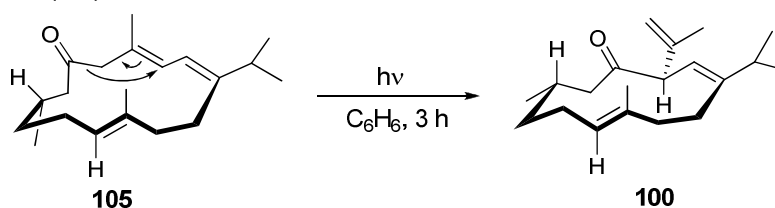
[61] M. Kodama, H. Maeda, H. Hioki, *Chem. Lett.* **1996**, 809-810.

konnte eine Umsetzung zu den Calyculonen D-G (**98-101**) sowie zu den beiden Cembratrienen **106** und **107** beobachtet werden (Schema 19). Der Versuch der umgekehrten Reaktion durch Bestrahlung von Calyculon D (**98**) zeigte keinen Umsatz.^[63] Diese Umsetzung kann durch eine 1,3-Acyl-Wanderung unter photochemischen Bedingungen erklärt werden, welche bei β,γ -ungesättigten Ketonen in der Literatur beschrieben wird.^[64]



Schema 19: Photochemische Reaktion von Cembran **105**.

Durch NOE-Studien konnten die Ringkonformationen der 14-gliedrigen Cembratriene **105**, **106** und **107** ermittelt werden und dadurch der stereochemische Verlauf der Ringkontraktionen aufgeklärt werden. Wie in Schema 20 dargestellt wird Calyculon F (**100**) dabei aus dem Cembratrien **105** erhalten. Durch Photoisomerisierung von **105** ergeben sich Cembratriene **106** und **107**, aus denen durch die 1,3-Acyl-Wanderung Calyculon D (**98**) bzw. G (**101**) erhalten werden. Das (1*Z*,3*E*)-Cembratrien, aus dem sich Calyculon E (**99**) entsteht, konnte nicht isoliert werden.



Schema 20: Photochemische 1,3-Acyl-Wanderung für die Umsetzung von Cembratrien **105** zu **100**.

Durch diese Beobachtungen könnte darauf geschlossen werden, dass photochemische Ringkontraktionen und Photoisomerisierungen verantwortlich für die Biosynthese der Calyculone in *Eunicea calyculata* sein könnten. Diese Organismen können Photosynthese betreiben, und da Sonnenlicht bis zu ihnen vordringt, ist dieser photochemische Prozess in der Biosynthese durchaus denkbar.^[63]

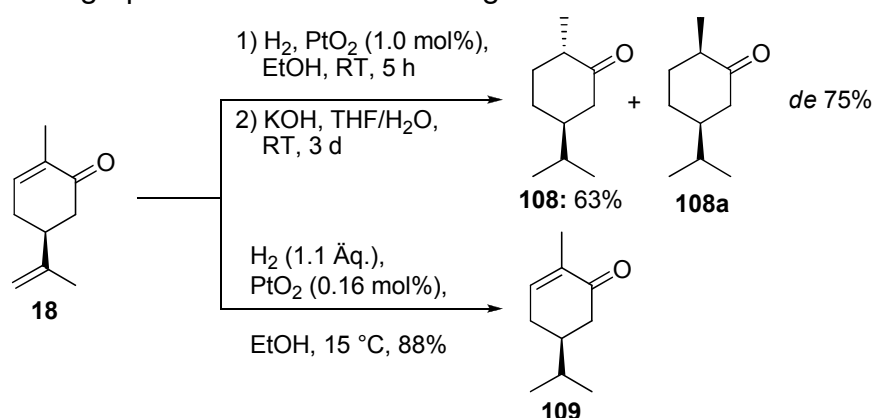
[64] S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 531-551.

III. Ergebnisse und Diskussion

1 Nordroute zur Synthese des Eunicellan-Gerüsts

1.1 Hydrierung von (S)-Carvon (18)

Die Synthese des 1,2-*seco*-Eunicellan-Gerüsts nach Friedel ging von Tetrahydrocarvon **108** aus.^[12] Dieses wurde durch Reduktion von (S)-Carvon (**18**) unter Verwendung eines Zn/NiCl₂-Systems hergestellt, wobei jedoch teilweise bis zum Alkohol reduziert wurde, weshalb zum Keton reoxidiert werden musste.^[65] Durch Verwendung von elementarem Wasserstoff und 1 mol% PtO₂ als Katalysator konnte dieses Problem umgangen werden. Nach vollständiger Reduktion beider Doppelbindungen wurde ein Diastereomerengemisch von **108** und **108a** im Verhältnis 3:1 erhalten. Durch Enolisierung mit KOH wurde ein Verhältnis von 7:1 der beiden Diastereomeren erreicht (Schema 21). **108** konnte durch Säulenchromatographie in 63% Ausbeute abgetrennt werden.^[66]



Schema 21: Reduktion von (S)-Carvon (**18**).

Dihydrocarvon **109** konnte analog hergestellt werden. Jedoch wurden hier nur 0.16 mol% Katalysator verwendet und das System nur mit 1.1 Äquivalenten H₂ begast (Schema 21). Gegen Ende der Begasung konnte eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Zudem wurde der Verlauf NMR-spektroskopisch überwacht und **109** konnte in 88% Ausbeute isoliert werden.

[65] C. Petrier, J.-L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2351-2352.

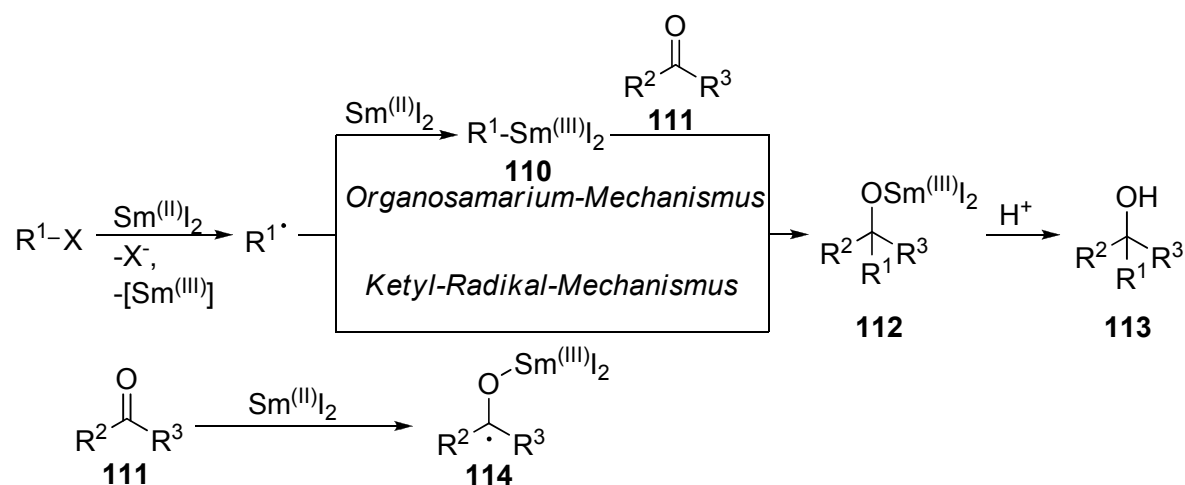
[66] E. Schöttner, *Diplomarbeit* **2005**, Ludwig-Maximilians-Universität, München.

1.2 Synthesen des 1,2-*seco*-Eunicellans 15

1.2.1 Verwendung von SmI_2

1.2.1.1 Die Samarium-Barbier-Reaktion

Seit Anfang der 1980er Jahre wird SmI_2 in der organischen Synthese verwendet.^[67] Zum Einsatz kommt SmI_2 als Eielektronenüberträger vor allem in Reduktionen verschiedener funktioneller Gruppen sowie in reduktiven C-C-Kupplungsreaktionen, wie Pinacolreaktionen, Barbier- oder Grignard-artigen Reaktionen.^[68,69] In dieser Arbeit wird nur die Samarium-Barbier-Reaktion näher betrachtet, für welche in der Literatur zwei mögliche Mechanismen diskutiert werden. Beiden geht die Reduktion eines Halogenids $\text{R}^1\text{-X}$ mit einem Äquivalent SmI_2 zum Radikal $\text{R}^{1\cdot}$ voraus. Im *Organosamarium-Mechanismus* bildet sich mit dem zweiten Äquivalent SmI_2 eine Organosamarium-Verbindung **110**, die dann Grignard-artig an das entsprechende Keton **111** addiert wird und zum Samariumalkoholat **112** führt. Im *Ketyl-Radikal-Mechanismus* bildet sich neben dem Radikal $\text{R}^{1\cdot}$ auch ein Ketylradikal **114**. Durch Kombination der beiden Radikale bildet sich Samariumalkoholat **112**. Durch Protonierung entsteht anschließend der tertiäre Alkohol **113** (Schema 22).^[70]



Schema 22: Mögliche Mechanismen für die Barbier-artige Reaktion mit SmI_2 .

Ein Beweis für den *Organosamarium-Mechanismus* könnte die Durchführung von Grignard-artigen Reaktionen sein. Dabei bildet sich laut Curran et al. aus dem Alkylhalogenid erst die Organosamarium-Verbindung, die dann mit einem später zugesetzten Elektrophil (Keton, EtOD) reagiert.^[68,69,71]

[67] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.

[68] H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351-10372.

[69] D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Tottleben, *Synlett* **1992**, 943-961.

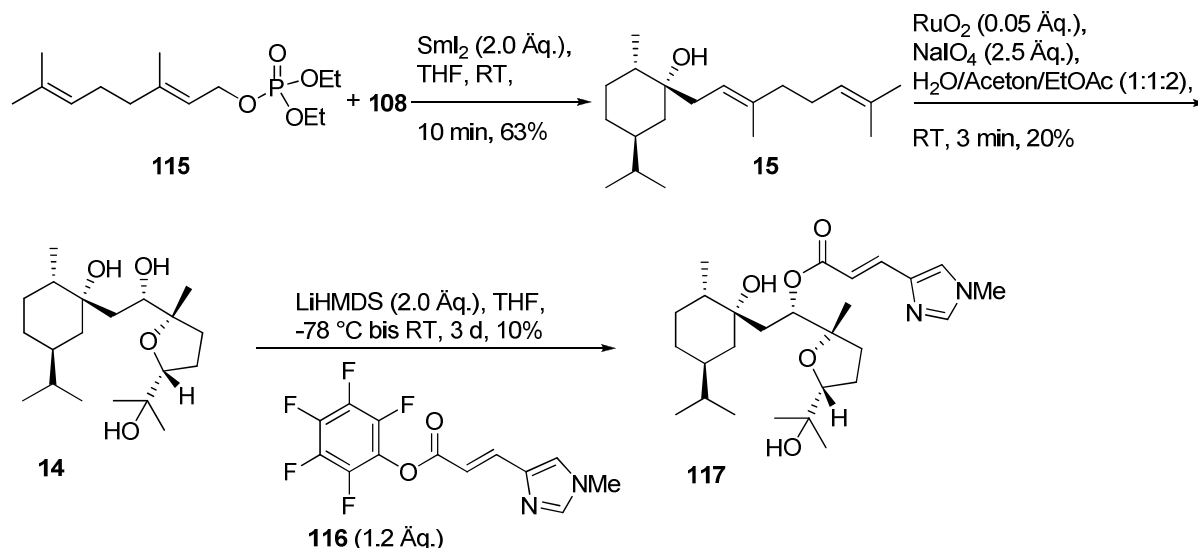
[70] H. B. Kagan, J. L. Namy, P. Girard, *Tetrahedron* **1981**, *37* (Suppl. 1), 175-180.

[71] D. P. Curran, T. L. Fevig, M. J. Tottleben, *Synlett* **1990**, 773-774.

Für den *Ketyl-Radikal-Mechanismus* spricht, dass Ketone in Abwesenheit von Halogeniden zu Pinacolprodukten reagieren. Kagan schlägt die Bildung und Reaktion von Radikalen auch bei der Reaktion von Allyl- und Benzylhalogeniden mit Sml_2 vor, denn diese dimerisieren durch Rekombination in der Abwesenheit von Ketonen. In der Anwesenheit eines Ketons bildet sich seiner Meinung nach neben dem Allyl-/Benzylradikal auch das entsprechende Ketylradikal und diese reagieren zu dem entsprechenden tertiären Alkohol. Kagan erklärt dies damit, dass die Ketyl-Radikal-Reaktion schneller als die Radikal-Radikal-Reaktion ist.^[68,69,70]

1.2.1.2 Einsatz von Sml_2 in der Synthese des 1,2-*seco*-Eunicellans **15**

Friedel verwendete in der Synthese des 1,2- *seco*-Eunicellans **15** die von Araki et al. beschriebene regioselektive Sml_2 -vermittelte Barbier-Reaktion von Allylphosphaten mit Ketonen. Ein Vorteil der Allylphosphate ist die einfache Synthese aus dem entsprechenden Allylalkohol.^[13,72] In der Synthese nach Friedel wurde das aus Geraniol (**16**) hergestellte Phosphat **115** mit Tetrahydrocarvon **108** mit Sml_2 in 63% Ausbeute diastereoselektiv zum Diterpenoid **15** umgesetzt, welches anschließend mit $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$ zum Tetrahydrofuran **14** oxidativ zyklisiert wurde.^[73,13] Anschließend konnte die sekundäre Hydroxygruppe des Triols **14** mit dem Pentafluorphenylester **116** der *N*-Me-Urocansäure verestert werden (Schema 23).^[66] Die Struktur von **117** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe Kristallographischer Anhang V.1). Auf diesem Wege konnte eine dem Naturstoff Eleutherobin (**12**) ähnliche, offenkettige, diterpenoide Verbindung synthetisiert werden.

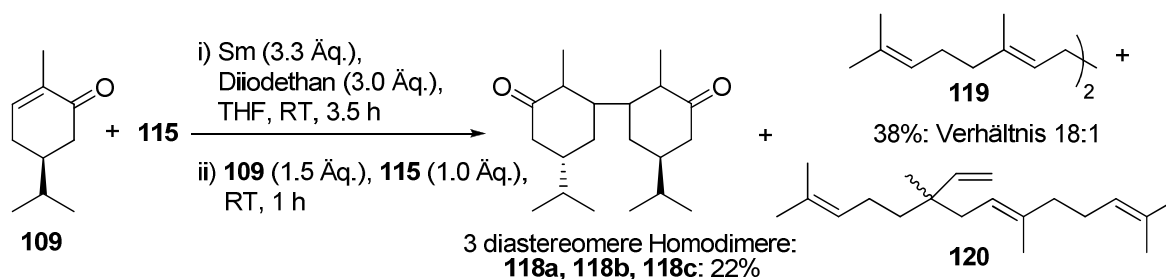


Schema 23: Synthese des 1,2-*seco*-Eunicellans **15** und Veresterung mit *N*-Me-Urocansäure.

[72] S. Araki, M. Hatano, H. Ito, Y. Butsugan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 329-335.

[73] M. M. Ravn, Q. Jin, R. M. Coates, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1401-1410.

Bei der intermolekularen Addition von Alkylhalogeniden an α,β -ungesättigte Ketone konnten bisher in der Literatur nur dann 1,2-Additionen beobachtet werden, wenn zuerst die Organosamarium-Spezies gebildet wurde und dann erst das Keton zugesetzt wurde. Die entsprechenden Samarium-Barbier-Reaktionen, bei denen beide Komponenten gleichzeitig zugesetzt werden, waren nicht erfolgreich.^[68,71,74] Eine Vielzahl an nicht trennbaren Produkten beschreibt auch Araki et al. bei der Barbier-Reaktion von Allylphosphaten mit α,β -ungesättigten Ketonen.^[72] Eine 1,4-Addition konnte Curran et al. nur bei einer intramolekularen Reaktion beobachten, bei der aus sterischen Gründen die 1,2-Addition gehindert war.^[74] Das von Araki et al. beschriebene Problem konnte in dieser Arbeit durch die Reaktion von Dihydrocarvon **109** mit Geranylphosphat **115** bestätigt werden. Es konnten nur einzelne der vielen schwer trennbaren Produkte aufgeklärt werden. Neben einer Mischung der beiden Digeranyle **119** und **120** konnten noch drei diastereomere Homodimere **118a**, **118b**, **118c** isoliert werden (Schema 24). Diese Verbindungen konnten teilweise nur in Mischfraktionen isoliert werden, weshalb die Aufklärung der Stereochemie nicht möglich war.



Schema 24: SmI₂-vermittelte Reaktion mit Dihydrocarvon **109**.

Die Bildung der Homodimere **118a-c** könnte auf die Reaktion zweier, durch die Ringdoppelbindung delokalisierter Ketylradikale in β -Position schließen lassen und würde somit für den Ketyl-Radikal-Mechanismus sprechen.^[75] Diese Dimerisierung läuft vermutlich schneller ab, als die Rekombination mit einem Allylradikal. Im gesättigten Fall konnten keine Carvondimere durch Pinakolreaktion isoliert werden, was dafür spricht, dass entweder eine Organosamariumverbindung an das nicht reduzierte Keton addiert wird, oder dass bei Bildung des Ketylradikals die Rekombination mit dem Allylradikal in diesem Fall schneller abläuft.

Da die Barbier-artige Reaktion durch den Einsatz von mindestens zwei und oft bis zu fünf Äquivalenten SmI₂ sehr kostenintensiv ist, musste versucht werden, dieses Problem zu umgehen. Versuche, SmI₂ durch andere Metalle wie Barium zu ersetzen, schlugen bislang fehl.^[66,76]

[74] D. P. Curran, R. L. Wolin, *Synlett* **1991**, 317-318.

[75] S. T. Handy, D. Omune, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1553-1555.

[76] A. Yanagisawa, S. Habaue, K. Yasue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6130-6141.

1.2.2 Verwendung von SmI_2 /Mischmetall

1.2.2.1 Das System SmI_2 /Mischmetall

Eine kostengünstigere Alternative könnte die von der Gruppe um Namy eingeführte Methode sein, in der in situ die Sm(II) -Spezies regeneriert wird. Dazu wird Mischmetall in Verbindung mit katalytischen Mengen SmI_2 (0.2 Äq., 10 mol%) verwendet. Käuflich erhältliches Mischmetall besteht aus Cer (48-50%), Lanthan (32-34%), Neodym (13-14%), Praseodym (4-5%) und noch anderen Seltenen Erden (1.5%). Mischmetall ist deutlich billiger als Samarium, reduziert Sm(III) schnell zu Sm(II) und ist unreaktiv gegenüber den meisten organischen Substraten. Somit kann es in einer Vielzahl von Reaktionen mit SmI_2 eingesetzt werden.^[77]

Bei der Barbier-artigen Reaktion werden SmI_2 in THF und Mischmetallspäne vorgelegt und das Halogenid zusammen mit dem Keton in THF langsam über 3 h zugetropft. Hierbei können verschiedene Alkyl- und Allylhalogenide eingesetzt werden. Für diese Reaktion beschreibt Namy drei mögliche Katalysezyklen: Zyklus I beschreibt die Bildung einer Organosamarium-Verbindung RSmIX , die anschließend mit dem Keton **123** zu einem Sm(III) -Alkoholat **122** reagiert, welches dann vom Mischmetall (hier: Ln) reduziert wird und eine Ln(III) -Verbindung **121** bildet. Dabei wird SmI_2 regeneriert. Eine andere Möglichkeit ist in Zyklus II die Transmetallierung der gebildeten Organosamarium-Verbindung RSmIX mit Mischmetall. Dabei bildet sich unter Reduktion von Sm(III) zu Sm(II) eine Ln(III) -Verbindung R_3Ln , die an das Keton addiert wird und das Ln(III) -Alkoholat **121** bildet. Katalysezyklus III kann als Modifikation von Zyklus II gesehen werden. Dabei überträgt SmI_2 nur ein Elektron auf das Halogenid RX und bildet ein Radikal $[\text{R}^\cdot]$, das von Ln reduziert wird, wobei sich eine metallorganische Verbindung LnR_3 bildet und SmI_2 regeneriert wird. LnR_3 reagiert analog zu Zyklus II ab (Abb. 16).^[77,78]

[77] F. Hé lion, J.-L. Namy, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2944-2946.

[78] A. Di Scala, S. Garbacia, F. Hé lion, M.-I. Lannou, J.-L. Namy, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 289-2995.

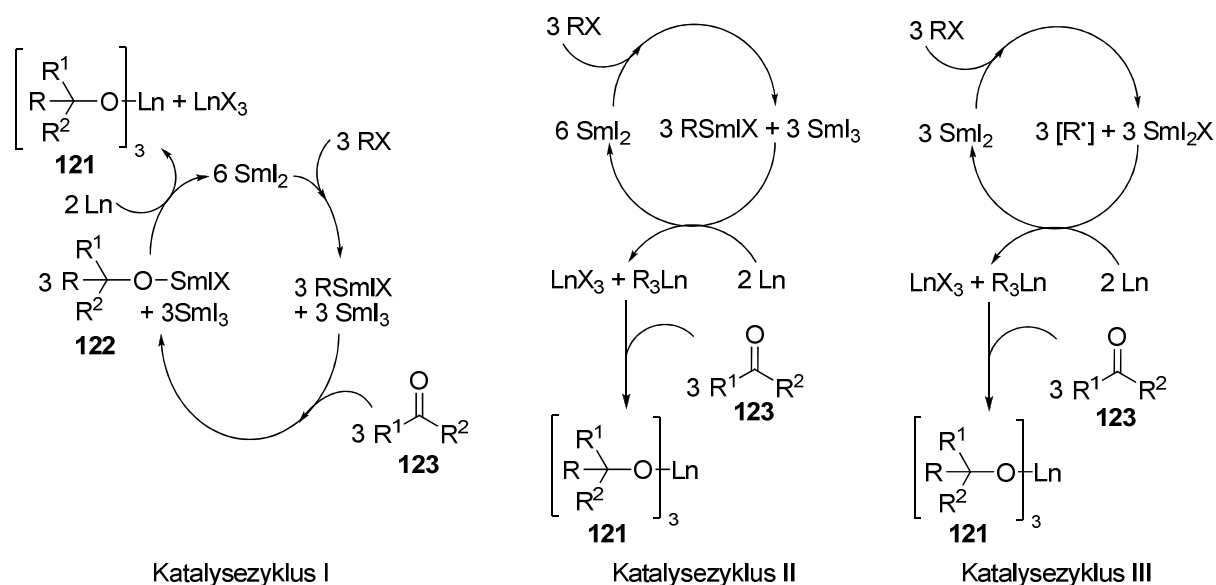


Abb. 16: Drei mögliche Katalysezyklen für die Reaktion mit SmI_2 /Mischmetall (= Ln).

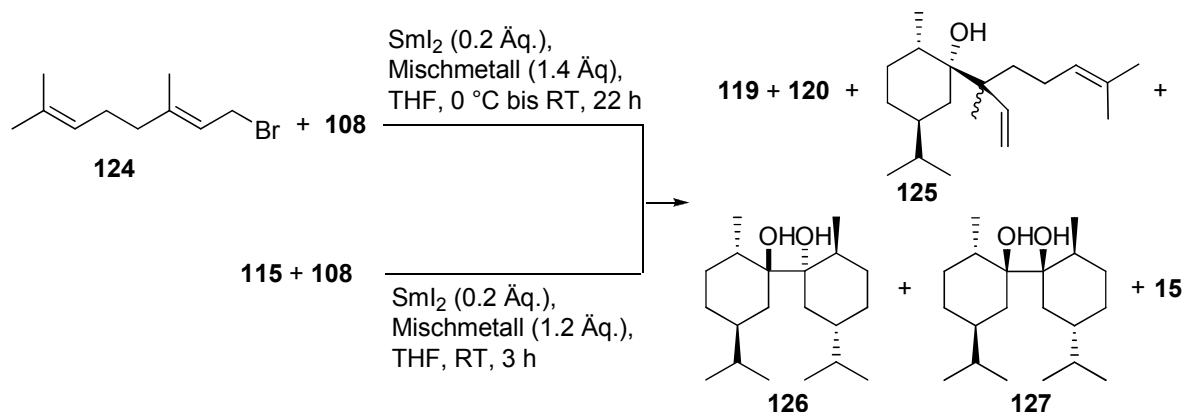
Welcher der drei Zyklen vorliegt, konnte nicht ermittelt werden. Bei Samarium-Grignard-Reaktionen ohne Einsatz von Mischmetall ergeben sich meist schlechtere Ausbeuten, da die sich bildende Organosamarium-Spezies sehr instabil ist. Bei der Verwendung von Mischmetall können hohe Ausbeuten bei diesen Grignard-ähnlichen Reaktionen erhalten werden. Daraus lässt sich schließen, dass sich eine Ln-organische Verbindung bildet, die stabiler als Organosamarium-Verbindungen ist. Dies führt zur Annahme, dass Katalysezyklus II oder dessen Modifikation III vorliegen könnte.^[77]

1.2.2.2 Einsatz von SmI_2 /Mischmetall in der Synthese des 1,2-seco-Eunicellans **15**

Bei der Verwendung von Mischmetall und katalytischen Mengen SmI_2 in der Synthese des 1,2-seco-Eunicellans **15** konnte eine Vielzahl an Produkten isoliert werden. Als Edukte wurden Bromid **124** oder Phosphat **115** und Tetrahydrocarvon **108** verwendet. Bei allen Versuchen konnten die zwei Digeranyle **119** und **120** in großer Ausbeute isoliert werden.^[79,80] γ -Produkt **125**, das bei der unkatalysierten Reaktion in höchstens 5% Ausbeute isoliert werden konnte, wurde hierbei in bis zu 19% gewonnen.^[12] Das gewünschte α -Produkt **15** wurde nur in einer untrennbaren Mischung mit dem Pinakolprodukt **127** erhalten (Schema 25). Homodimer **126** konnte dagegen als sauberes Produkt isoliert werden.

[79] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.

[80] a) A. F. Barrero, M. M. Herrador, J. F. Quilez del Moral, P. Arteaga, J. F. Arteaga, M. Piedra, E. F. Sanchez, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2301-2304. b) V. Piccialli, N. Borbone, G. Oliviero, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11185-11192.



Schema 25: Verwendung von SmI_2 /Mischmetall.

Die Struktur des Homodimers **127** konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 17), da **127** aus der Mischung mit dem α -Produkt **15** auskristallisierte. Da beide Verbindungen **15** und **127** im ^1H -NMR-Spektrum ähnliche Verschiebungen aufweisen, konnte ein genaues Verhältnis und Ausbeute nicht bestimmt werden.

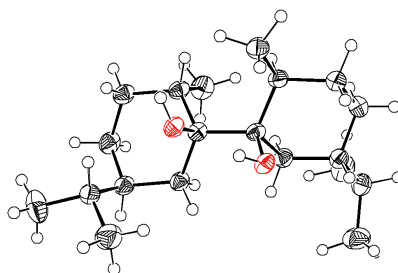


Abb. 17: Ortep-Darstellung des Carvondimers **127**.

In Tabelle 3 sind die Produktverteilung und die Ausbeuten verschiedener SmI_2 /Mischmetall-Reaktionen zusammengefasst. Eine ähnlich schlechte Selektivität wurde auch von der Gruppe um Namy bei der Reaktion von Crotylbromid mit verschiedenen Ketonen berichtet. Neben den Pinacolprodukten der Ketone berichteten sie auch von einem schlechteren α/γ -Verhältnis der entstandenen Alkohole verglichen mit der unkatalysierten Reaktion. Meist war sogar das γ -Produkt das Hauptprodukt. Hervorragende Ergebnisse, bei denen fast ausschließlich das α -Produkt entstand, erhielten sie nur bei der Verwendung von Allylbromid und -iodid. Namy versuchten auch Reaktionen ohne Samarium nur mit Mischmetall und Diiodethan durchzuführen und erhielten dabei fast nur die Pinacolprodukte.^[78] Somit entsprechen die in dieser Arbeit erhaltenen Produkte den Beobachtungen von der Gruppe um Namy bei der Verwendung von substituierten Allylhalogeniden.

Tabelle 3: Produktverteilung bei der Verwendung von Mischmetall.

	Zeit	Edukt 108*	Mischung: 15 und 127*	Isomer 125*	Dimer 126*	Digeranyl 119/120**
124	1.5 h	4%	~25%	15%	6%	62%
124	22 h	--	~25%	19%	17%	69%
115	3 h	27%	~10%	7%	10%	78%

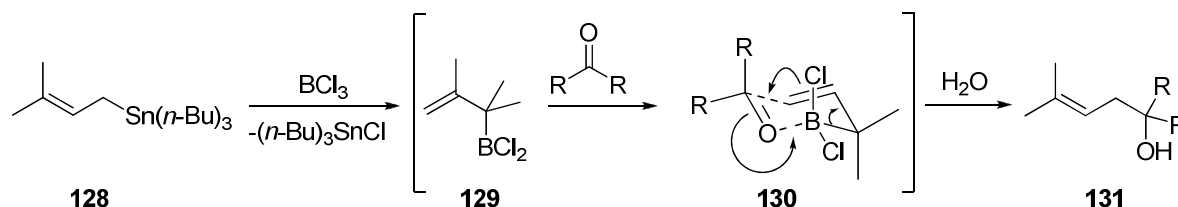
* Ausbeute bezieht sich auf die Menge an eingesetztem Tetrahydrocarvon **108**

Ausbeute bezieht sich auf die Menge an eingesetzter Geranylkomponente **124 oder **115**

Leider konnte durch diese kostengünstigere Variante der Sml_2 -Reaktion keine Optimierung erreicht werden. Durch die schlechte Selektivität und die dadurch resultierende Vielzahl an isolierten Produkten sowie deren schlechte Trennbarkeit ist diese Reaktion für Synthese des 1,2-*seco*-Eunicellans **15** ungeeignet.

1.2.3 BCl_3 -vermittelte Geranylierung von Tetrahydrocarvon **108**

Eine weitere Methode zur Synthese des Diterpenoids **15** stammt aus der Gruppe um Danishefsky. Dort wurde Prenylstannan **128** regioselektiv mit Hilfe von BCl_3 an Indolderivate, Ketone oder Aldehyde addiert.^[81] Dabei bildet sich vermutlich die inverse Zwischenstufe **129**, die dann über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **130** an die Carbonylfunktion addiert wird und somit zum direkt prenylierten Alkohol **131** führt (Schema 26).



Schema 26: Möglicher Mechanismus der doppelt inversen Prenylierung nach Danishefsky.

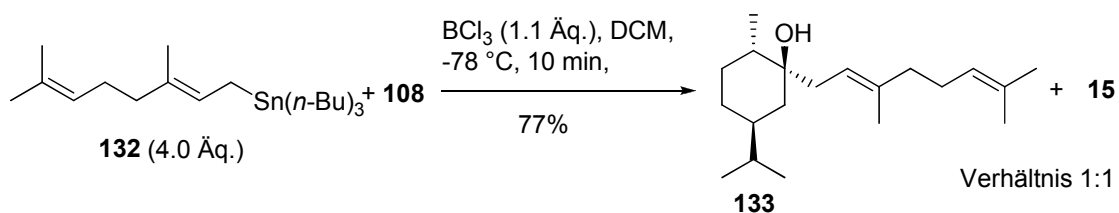
Da diese Reaktion zur Prenylierung von Ketonen geeignet ist, sollte sie auch zur Addition einer Geranylkette an ein Keton einsetzbar sein. Die homologe Zinnverbindung **132** wurde in zwei Stufen aus Geraniol (**16**) synthetisiert. Nach Bromierung mit PBr_3 wurde **124** in einer Barbier-artigen Reaktion zum Allylstannan **132** umgesetzt, welches anschließend mit Tetrahydrocarvon **108** in DCM bei -78°C mit BCl_3 umgesetzt wurde.^[82,83] Dabei wurden im Gegensatz zur Sml_2 -Reaktion beide diastereomeren Alkohole **15** und **133** im Verhältnis von 1:1 mit einer Ausbeute von 77% erhalten (Schema 27). Leider war die säulenchromatographische Trennung

[81] a) K. M. Depew, S. J. Danishefsky, N. Rosen, L. Sepp-Lorenzino, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12463-12464. b) J. M. Schkeryantz, J. C. G. Woo, P. Siliphaivanh, K. M. Depew, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11964-11975.

[82] A. van der Klei, R. L. P. de Jong, J. Lugtenburg, A. G. M. Tielens, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3015-3023.

[83] Y. Naruta, Y. Nishigaichi, K. Maruyama, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 118-124.

der beiden Diastereomere **15** und **133** aufgrund ähnlicher Polarität sehr aufwendig.



Schema 27: Geranylierung von Tetrahydrocarvon **108**.

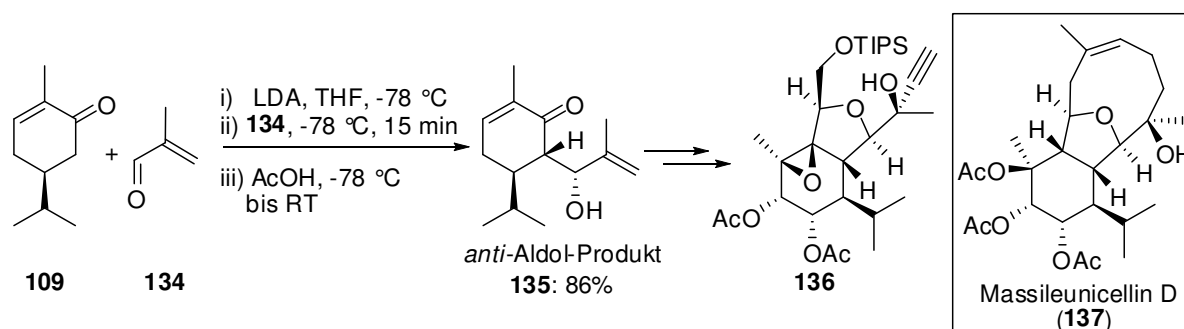
Bei Verwendung von SmI_2 konnte nur ein Diastereomer **15** isoliert werden, was vermutlich an der Größe des Samariumions liegen könnte, wodurch die Addition diastereoselektiv verläuft. Bei der BCl_3 -vermittelten Reaktion gibt es wahrscheinlich keine bevorzugte Ausrichtung des Tetrahydrocarvons (**108**) in Übergangszustand **130**, wodurch die Addition von beiden Seiten am Keton erfolgen konnte.

Da der Aufbau des 1,2-*seco*-Eunicellans **15** nicht in ausreichender Menge, Ausbeute und Selektivität zu erreichen war und der Ringschluss zum Eunicellan-Gerüst mangels funktioneller Gruppen schwierig zu realisieren sein sollte, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die sogenannte Südroute gewechselt.

2 Die Südroute: Hydroxyalkylierung von Carvon (18) und Derivaten

2.1 Hydroxyalkylierung zum 9,10-*seco*-Eunicellan 141

Hydroxyalkylierungen von Carvon (**18**) und Derivaten wurden häufig in Terpensynthesen eingesetzt. Chai et al. verwendeten neben (*S*)-Carvon (**18**) auch Dihydrocarvon **109** in Hydroxyalkylierungs-Reaktionen mit Methacrolein (**134**) und erhielten selektiv das *anti*-Aldol-Produkt **135**. Daraus synthetisierten sie eine bizyklische Vorstufe **136**, die acht der neun Stereozentren des Zielmoleküls Massileunicellin D (**137**) enthält (Schema 28).^[84] Fang et al. berichteten bei der Umsetzung von seitenkettenhydriertem (*R*)-Carvon mit Methacrolein (**134**) einen *de* von 90% bei 93% Ausbeute.^[85] Exzellente Ausbeuten und Selektivitäten erzielten auch Abad et al. und Shing et al. bei ihren Hydroxyalkylierungen von Carvon (**18**) mit unterschiedlichen Aldehyden.^[86] Das jeweilige Hauptprodukt konnte auch als das *anti*-Aldol-Produkt identifiziert werden. Quesnel et al. berichteten als einzige von einer Hydroxyalkylierung eines ringhydrierten Carvons mit Benzaldehyd (**143**) in 78% Ausbeute.^[87]



Schema 28: Hydroxyalkylierung von Dihydrocarvon **109** als Vorstufe in der Synthese von Massileunicellin D (**137**) nach Chai et al.

In dieser Arbeit sollte für den späteren Ringschluss zum Eunicellan-Gerüst eine Sml_2 -Reaktion verwendet werden und da diese im intermolekularen Fall in Anwesenheit der Ringdoppelbindung von Carvon (**18**) unselektiv war (Kapitel III.1.2.1), sollte Tetrahydrocarvon **108** für die Synthese des 9,10-*seco*-Eunicellans durch Hydroxyalkylierung verwendet werden. Als Aldehyd sollte der von Geraniol (**16**) abgeleitete Aldehyd **139** verwendet werden, der in zwei Stufen durch Acetylierung und anschließender allylischer SeO_2 -Oxidation aus **16** synthetisiert

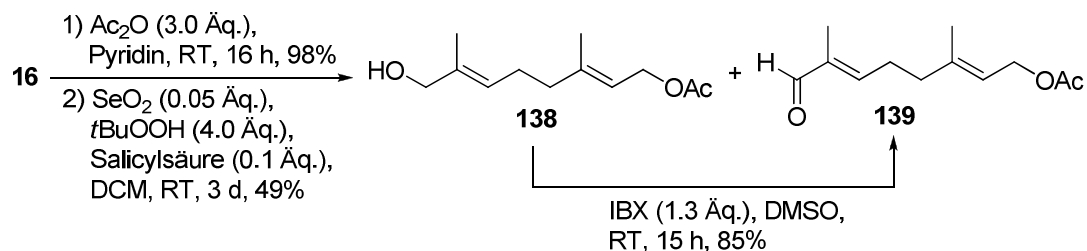
[84] a) Y. Chai, D. A. Vicic, M. C. McIntosh, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1039-1042. b) Y. Chai, M. C. McIntosh, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3269-3272.

[85] L. Fang, F. Bi, C. Zhang, G. Zheng, Y. Li, *Synlett* **2006**, 2655-2657.

[86] a) A. Abad, C. Agulló, A. C. Cuñat, I. de Alfonso Marzal, I. Navarro, A. Gris, *Tetrahedron* **2006**, 62, 3266-3283. b) T. K. M. Shing, X. Y. Zhu, Y. Y. Yeung, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5489-5500.

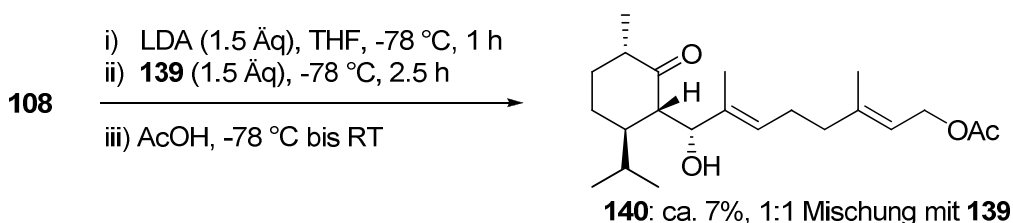
[87] Y. Quesnel, L. Toupet, L. Duhamel, P. Duhamel, J.-M. Pirier, *Tetrahedron Assym.* **1999**, 10, 1015-1018.

wurde.^[88] Neben **139** konnte bei der SeO₂-Reaktion noch Alkohol **138** erhalten werden, der mit IBX in DMSO zum Aldehyd **139** oxidiert werden konnte.



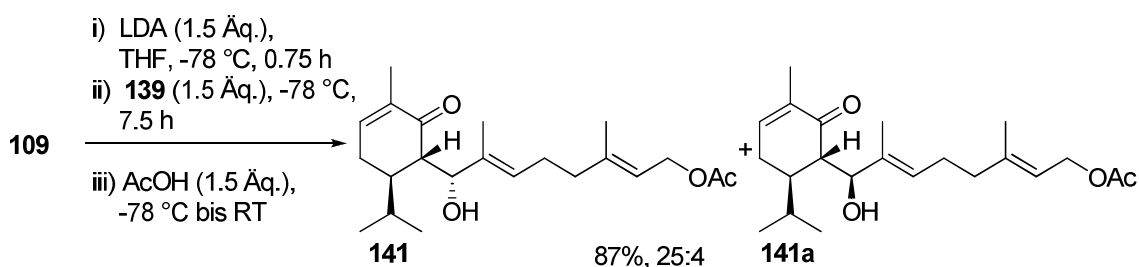
Schema 29: Synthese des Aldehyds **139**.

Anschließend wurde versucht Tetrahydrocarvon **108** zu hydroxyalkylieren. Dazu wurde **108** mit LDA bei -78 °C deprotoniert und nach 1 h Aldehyd **139** zugegeben. Nach 2.5 h konnte das Aldolprodukt **140** jedoch nur in geringer Ausbeute von ca. 7% und lediglich in Mischung mit Aldehyd **139** erhalten werden (Schema 30).



Schema 30: Hydroxyalkylierung von Tetrahydrocarvon **108**.

Bei der Verwendung von seitenkettenhydriertem Dihydrocarvon **109** unter gleichen Bedingungen konnte das gewünschte Aldolprodukt **141** zusammen mit Diastereomer **141a** in 87% Ausbeute isoliert werden. Die beiden Diastereomere **141** und **141a** im Verhältnis von 25:4 konnten säulenchromatographisch getrennt werden.



Schema 31: Hydroxyalkylierung von Dihydrocarvon **109**.

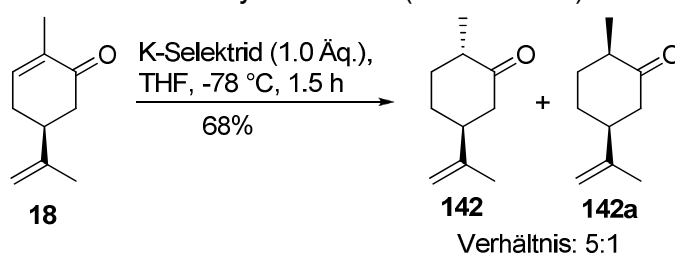
Die unterschiedliche Reaktivität der beiden Carvonderivate **108** und **109** ist vermutlich auf den Sättigungsgrad im Sechsring zurückzuführen. Um dies genauer zu untersuchen, wurde eine Studie zur Hydroxyalkylierung von Carvonderivaten

[88] M. A. Umbreit, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5526-5528.

durchgeführt, wodurch auch der stereochemische Verlauf der Hydroxyalkylierung aufgeklärt werden sollte.^[89]

2.2 Studie zur Hydroxyalkylierung von Carvonderivaten

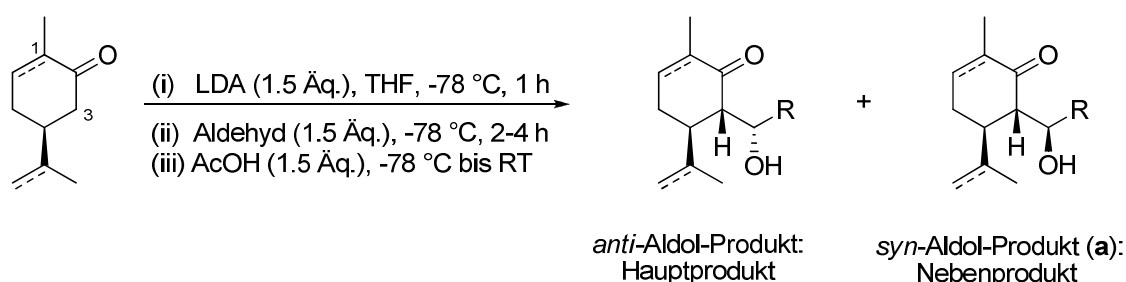
Für die Hydroxyalkylierungs-Studie wurden als Edukte die beiden Cyclohexenone (*S*)-Carvon (**18**) und seitenkettenhydriertes Dihydrocarvon **109** sowie die beiden Cyclohexanone Tetrahydrocarvon **108** und ringhydriertes Dihydrocarvon **142** verwendet. Dihydrocarvon **142** wurde nach einer Vorschrift von Maestro et al. aus (*S*)-Carvon (**18**) mit K-Selektrid synthetisiert (Schema 32).^[90]



Schema 32: Synthese von ringhydriertem Dihydrocarvon **142**.

Als Reaktionspartner wurden die käuflich erhältlichen Aldehyde Benzaldehyd (**143**) und Methacrolein (**134**), sowie die beiden synthetisierten Aldehyde **144** und **139** verwendet.

Bei allen Versuchen wurde die Carvonkomponente mit LDA bei -78 °C deprotoniert, nach 1 h der jeweilige Aldehyd zugegeben und 2-4 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde mit Essigsäure protoniert (Schema 33).



Schema 33: 3-Hydroxyalkylierung von (*S*)-Carvon und Derivaten.

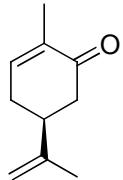
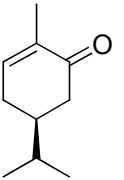
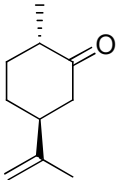
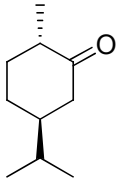
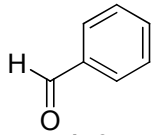
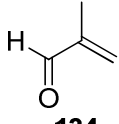
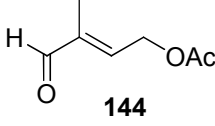
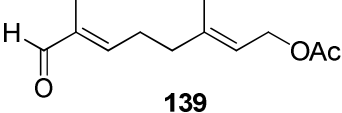
In Tabelle 4 sind die Ausbeuten, Produktverhältnisse und der jeweilige Diastereomerenüberschuss (*de*) der Hydroxyalkylierungs-Reaktionen zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei den Reaktionen mit den Cyclohexenonen **18** und **109** deutlich höhere Ausbeuten (53-98%) erreicht wurden

[89] E. Schöttner, P. G. Jones, T. Lindel, *Synthesis* **2009**, 3941-3956.

[90] M. A. Maestro, L. Castedo, A. Mouriño, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5208-5213.

als bei den Cyclohexanonen **142** und **108** (7-54%). Bei der Hydroxyalkylierung der Cyclohexenone wurden mindestens zwei Diastereomere erhalten, bei den Cyclohexanonen konnte jeweils nur ein *anti*-Aldol-Produkt isoliert werden konnte. Besonders geringe Ausbeuten wurden bei der Umsetzung der Cyclohexanone **142** und **108** mit dem monoterpenoiden Aldehyd **139** erreicht. **154** und **140** konnten in nur 15% bzw. 7% erhalten werden.

Tabelle 4: Ausbeuten, Produkte (Verhältnis) und des der Hydroxyalkylierungen (siehe Schema 33). Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die vereinigten Mengen von *syn*- und *anti*-Aldolprodukt.

	 18	 109	 142	 108
 143	60% ^a 145, 145a (8:7) <i>de</i> 7%	75% 149, 149a (2:1) <i>de</i> 33%	40% 151^b	30% 155^b
 134	98% 146, 146a (33:1) <i>de</i> 94%	86% 135, 135a (6:1) <i>de</i> 71%	54% 152^b	47% 156^b
 144	74% 147, 147a (23:2) <i>de</i> 84%	72% 150, 150a (8:1) <i>de</i> 78%	40% 153^b	31% 157^b
 139	53% 148, 148a (13:2) <i>de</i> 73%	87% 141, 141a (25:4) <i>de</i> 72%	15% 154^b	ca. 7% 140^{b,c}

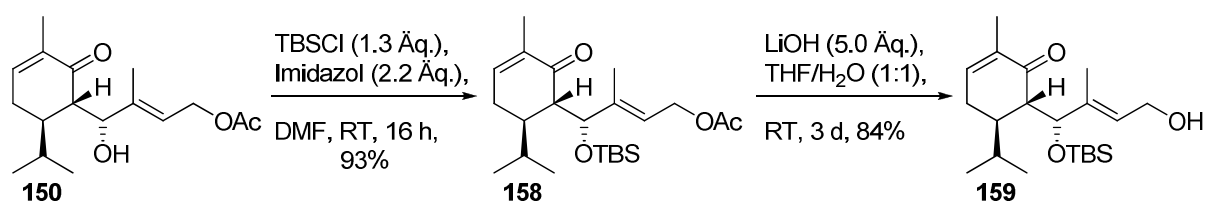
^a Zusätzlich konnten noch zwei Diastereomere **145b**, **145c** (4%) isoliert werden.

^b Nur das *anti*-Produkt konnte isoliert werden.

^c Nur in Mischung mit Edukt **139**.

2.2.1 Stereochemischer Verlauf und Retro-Aldol-Reaktion

McIntosh erhielt bei der Hydroxyalkylierung der beiden Cyclohexenone **18** und **109** mit Methacrolein (**134**) jeweils das *anti*-Aldol-Produkt (**135**, **146**).^[84] Die Stereochemie des Hauptprodukts **150** der Hydroxyalkylierung von Dihydrocarvon **109** mit Aldehyd **144** konnte anhand der Kristallstrukturanalyse des TBS-geschützten, deacetylierten Sesquiterpens **159** aufgeklärt werden (Schema 34, Abb. 18).



Schema 34: Synthese des TBS-geschützten, deacetylierten Sesquiterpens **159**.

Die in diesem Fall erhaltene Stereochemie stimmt mit der von McIntosh beschriebenen Stereochemie für das *anti*-Aldol-Produkt überein.^[84] Die Hydroxyalkylierung an C3 erfolgte von der sterisch weniger gehinderten Seite am Cyclohexenonring.

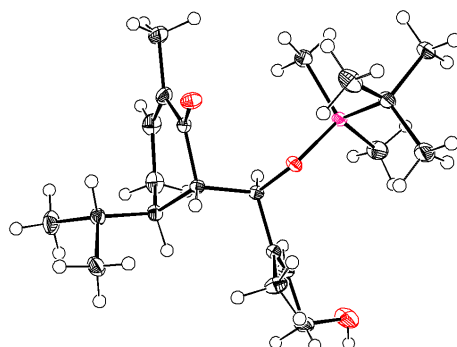


Abb. 18: Ortep-Darstellungen des silylierten Hydroxyalkylierungsprodukts **159**.

Durch Vergleich der Verschiebungen und der Kopplungskonstanten in den ¹H-NMR-Spektren sowie durch Auswertung der NOESY-Spektren konnte diese Stereochemie auf alle Hauptprodukte der Hydroxyalkylierung der Cyclohexenone (**135**, **141**, **145-150**) übertragen werden.

Die Stereochemie der hydroxyalkylierten Cyclohexanone konnte durch Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **155** (Abb. 19 links) und **151** (Abb. 19 rechts) aufgeklärt werden. Dabei lässt sich klar erkennen, dass die Hydroxyalkylierung an C3 ebenfalls von der sterisch weniger gehinderten Seite zum *anti*-Aldol-Produkt erfolgte. Durch Vergleich der Kopplungskonstanten und Auswertung der NOESY-Spektren konnte die analoge Stereochemie für alle hydroxyalkylierten Cyclohexanone (**140**, **151-157**) ermittelt werden.

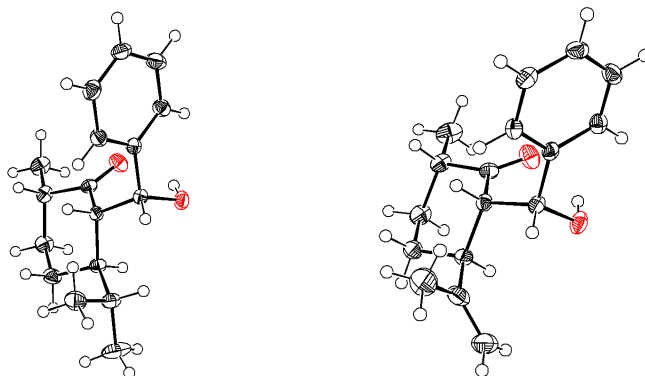


Abb. 19: Ortep-Darstellungen der Hydroxyalkylierungsprodukte **155** (links) und **151** (rechts).

Die geringere Stabilität und Ausbeute der Cyclohexanone im Vergleich zu den Cyclohexenonen lässt sich durch unterschiedliche Konformationen erklären. Nach Auswertung der Kopplungskonstanten konnte für den Cyclohexanon-Fall auf die in Abb. 20 (links) dargestellte Konformation geschlossen werden. Die großen $^3J_{\text{H,OH}}$ -Kopplungskonstanten (11-12 Hz) der acht Produkte ergeben eine antiperiplanare Anordnung dieser beiden Protonen. Die sehr kleinen $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (1-2 Hz) sind für *cis*-verknüpfte Sechsringe zu erwarten. Die Werte für die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 11 bis 12 Hz stimmen ebenfalls mit der diaxialen Anordnung überein. Die sich daraus ergebende Konformation besitzt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe und dem Carbonylsauerstoff. Dadurch lässt sich ein sechsgliedriger Zimmermann-Traxler-Übergangszustand formulieren, der eine Retro-Aldol-Reaktion begünstigen kann. Diese Konformation lässt sich auch aus den Kristallstrukturen von **155** und **151** ablesen (Abb. 19).

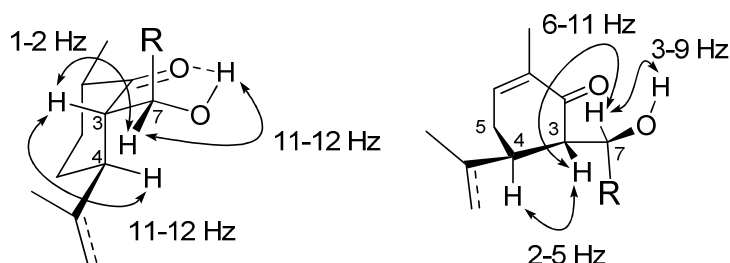


Abb. 20: Bevorzugte Konformationen der Cyclohexanone (links) und der Cyclohexenone (rechts).

In den Cyclohexenonprodukten lässt sich dagegen eine Wasserstoffbrückenbindung weitestgehend ausschließen. Die $^3J_{\text{CH,OH}}$ -Kopplungskonstanten variieren von 3 bis 9 Hz, was gegen den Wasserstoff-verbrückten Sechsring, der in den Cyclohexanon-Produkten vorliegt, spricht und somit eine höhere Stabilität gegenüber der Retro-Aldol-Reaktion erklären lässt. Aus den $^3J_{\text{H,H}}$ - (2-5 Hz) und $^3J_{\text{H,H}}$ - (6-11 Hz) Kopplungskonstanten lässt sich die in Abb. 20 (rechts) dargestellte Konformation ableiten, in der H3 und H7 in fast antiperiplanarer Stellung vorliegen. Darin befindet sich der Substituent an C3 in quasi-äquatorialer Stellung. Dafür sprechen auch die fehlenden NOESY-Korrelationen zwischen H3 und den beiden diastereotopen Protonen H5a und H5b. Die markierten NOESY-Korrelationen bestätigen die Stereochemie und Konformation von **141** (Abb. 21). Aus der Röntgenstruktur der silylierten Verbindung **159** (Abb. 18) kann ebenfalls diese Konformation abgelesen werden.

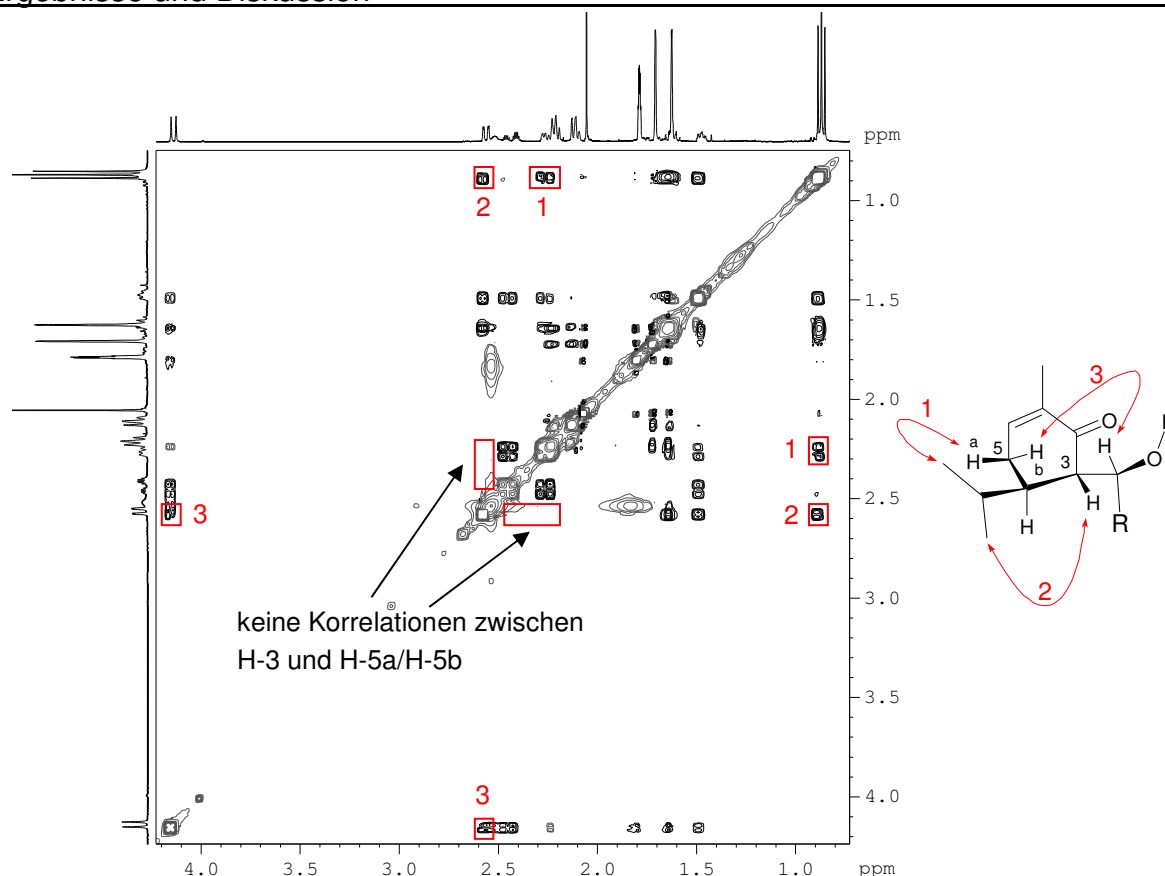
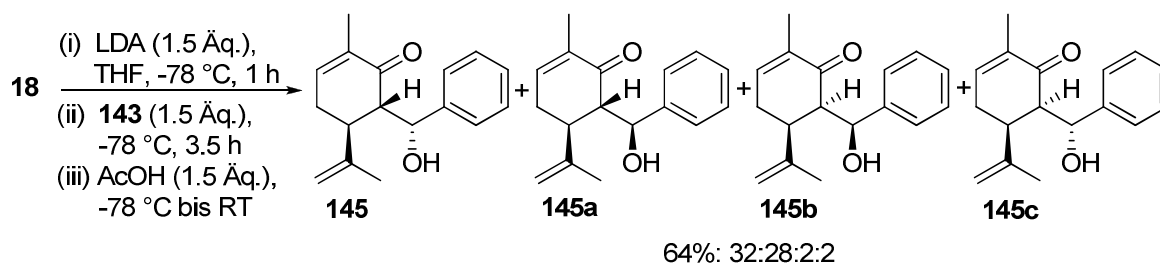


Abb. 21: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) von **141** und ausgewählte Korrelationen.

2.2.2 Aufklärung der Nebenprodukte

Die Stereochemie der Nebenprodukte (**135a**, **141a**, **145a-150a**), die bei der Hydroxyalkylierung der Cyclohexenone entstanden, konnte durch Auswertung der NOESY-Experimente aufgeklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese ausschließlich durch die Konfiguration am Carbinol von den Hauptprodukten unterscheiden. Die Hydroxyalkylierung an C3 erfolgte somit auch von der sterisch weniger gehinderten Seite und führte somit zu den *syn*-Aldol-Produkten (Schema 33).

Bei den Hydroxybenzylierungen der Cyclohexenone **18** und **109** wurden geringere Selektivitäten beobachtet (*de* 7% bzw. 33%) (Tabelle 4). Bei der Verwendung von (*S*)-Carvon (**18**) konnten alle vier möglichen Diastereomere isoliert werden. Diastereomere **145a** (28%) und **145b** (2%) konnten durch Säulenchromatographie von dem Gemisch der beiden anderen Diastereomeren **145** und **145c** abgetrennt werden.



Schema 35: Hydroxybenzylierung von Carvon (**18**).

Dieses Gemisch konnte mittels HPLC getrennt werden [Hexan/EA (90:10), LiChrosorb Si-100 (5 µm)]. Nach einer Eluationszeit von 11.92 min konnte **145c** und nach 13.13 min konnte **145** aufgefangen werden (Abb. 22). Durch Integration der Signale im Elutionsprofil konnte das Verhältnis (15:1) und somit die theoretische Ausbeute (32% und 2%) bestimmt werden.

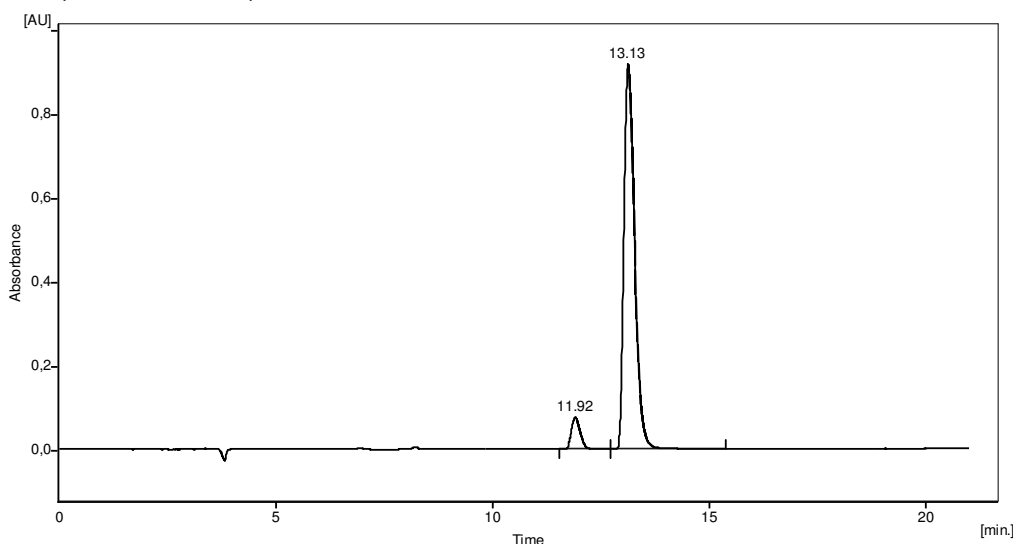
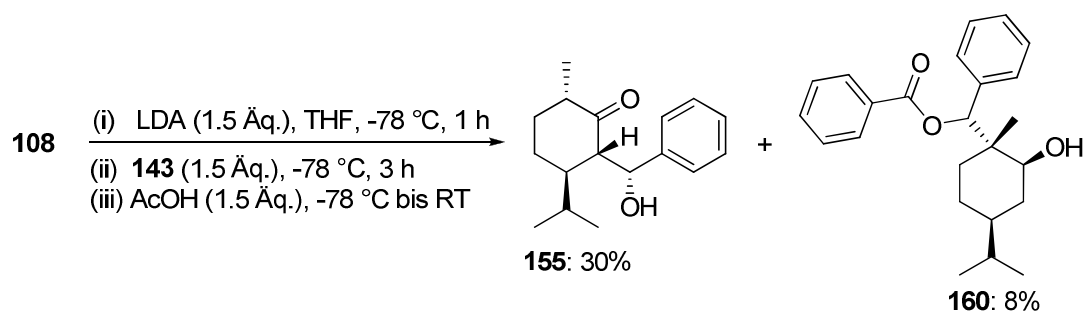


Abb. 22: HPLC-Elutionsprofil von **145c** (11.92 min) und **145** (13.13 min).

Die Stereochemie der Hauptprodukte **145** (32%) und **145a** (28%) konnte wie oben beschrieben über NOESY-Experimente aufgeklärt werden. Sie besitzen an C3 (*S*)-Konfiguration. Die beiden anderen Diastereomere **145b** und **145c** müssen folglich (*3R*)-Konfiguration besitzen (Schema 35). Die Hydroxyalkylierung erfolgte somit von der sterisch stärker gehinderten Seite am Cyclohexanon, was auch für die geringe Ausbeute von gesamt 4% spricht. Die Stereochemie von **145b** konnte durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden (siehe Kristallographischer Anhang V.6). Folglich konnte für **145c** auf (*R*)-Konfiguration an C3 und am Carbinol-Kohlenstoff geschlossen werden.

Bei der Hydroxybenzylierung von Tetrahydrocarvon **108** konnte neben dem zu erwartenden *anti*-Aldol-Produkt **155** noch Ester **160** als Nebenprodukt in 8% Ausbeute isoliert werden (Schema 36).



Schema 36: Hydroxybenzylierung von **108** führt zu Ester **160** als Nebenprodukt.

Nach Auswertung der NOESY-Experimente ergab sich die in Schema 36 dargestellte Stereochemie für Ester **160**. Einige wichtige NOESY-Korrelationen sind in Abb. 23 dargestellt. Durch die festgelegte Stereochemie der Isopropylgruppe und mit Hilfe der eingezeichneten Korrelationen konnte die Stellung der Reste im Molekül und somit die absolute Stereochemie am Cyclohexanring bestimmt werden. Leider konnte die Stereochemie des Esters nicht bestimmt werden

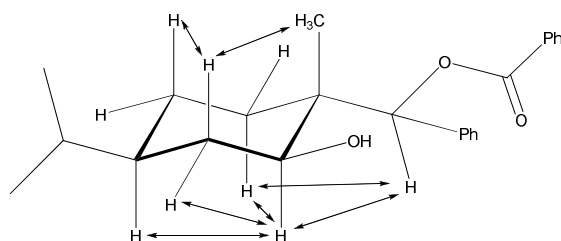
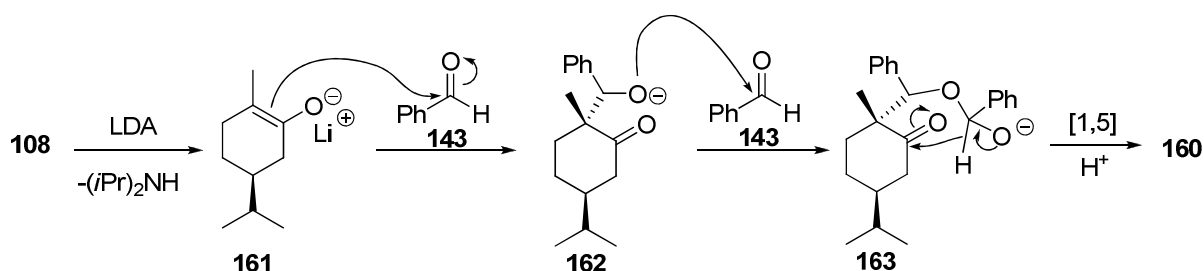


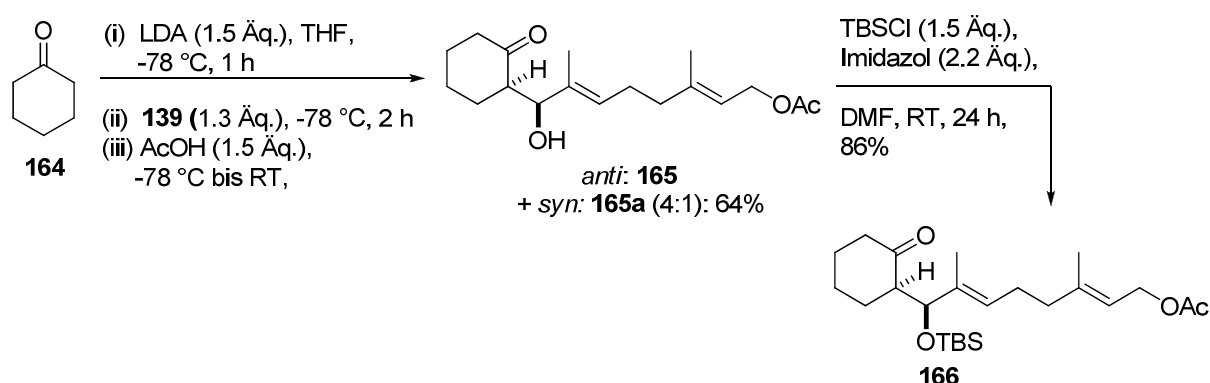
Abb. 23: Ausgewählte NOESY-Korrelationen des Esters **160**.

Die Bildung des Esters **160** lässt sich mit folgendem Mechanismus erklären (Schema 37). Bei der Deprotonierung mit LDA entsteht neben dem kinetischen Enolat, das durch Reaktion mit **143** zu **155** führt, auch das thermodynamische Enolat **161**, das im Folgenden nukleophil an Benzaldehyd (**143**) addiert wird. Das gebildete Alkoholat **162** addiert sich an einen weiteren Benzaldehyd (**143**) und ergibt **163**. In einem intramolekularen Redoxprozess wird durch Übertragung eines Hydrids das deprotonierte Halbacetal zum Ester oxidiert und das Keton reduziert. Durch wässrige Aufarbeitung wird anschließend zur Verbindung **160** reprotoniert.



Schema 37: Mechanismus der Bildung des Esters **160**.

Im Laufe der Studie zur Hydroxyalkylierung von Carvonen wurde auch Cyclohexanon (**164**) als stark vereinfachtes Keton verwendet. Bei der Hydroxyalkylierung mit Aldehyd **139** konnten zwei Diastereomere **165** und **165a** im Verhältnis 4:1 isoliert werden. Majewski et al. und Martin et al. berichten bei der Hydroxyalkylierung von **164** unter analogen Bedingungen mit verschiedenen Aldehyden vergleichbare Selektivitäten und Ausbeuten. Als Hauptprodukt erhielten beide Gruppen jeweils das *anti*-Produkt (*threo*) und als Nebenprodukt das *syn*-Produkt (*erythro*).^[91,92] Durch diesen Vergleich kann bei der hier beschriebenen Reaktion auf die Stereochemie der Produkte geschlossen werden. Da die erhaltenen Produkte sehr leicht zersetzlich waren, wurde die Hydroxygruppe des Hauptdiastereomers **165** mit der TBS-Schutzgruppe geschützt (Schema 38). Versuche der Deacetylierung von **166** mit LiOH schlugen fehl, da sich das Produkt dabei vollständig zersetzte.



Schema 38: Hydroxyalkylierung von Cyclohexanon (**164**).

2.3 Funktionalisierung hydroxyalkylierter Verbindungen: Schwierigkeiten durch Retro-Aldol-Reaktion

Um die hydroxyalkylierten Carvonderivate, vor allem 8-Carvonylgeraniol **141** in der weiteren Synthese des Eunicellan-Gerüsts einzusetzen, müssten diese weiter funktionalisiert werden. Deshalb wurde versucht, **141** unter basischen Bedingungen zu deacetylieren. Dabei kam es zur Retro-Aldol-Reaktion und somit zur Rückbildung von Dihydrocarvon **109**, was folglich eine Schützung der sekundären Hydroxygruppe notwendig machte.

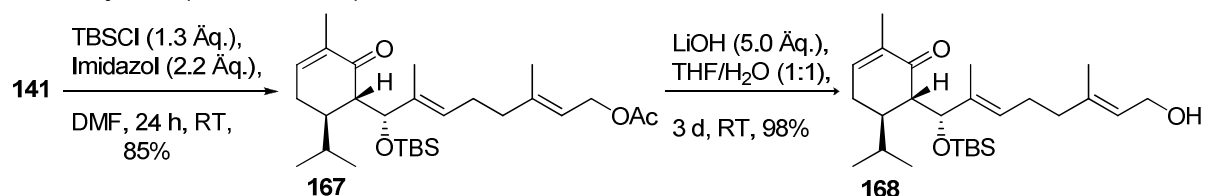
Für spätere Zyklisierungsversuche sollte eine SmI_2 -vermittelte Reaktion verwendet werden. Um störende acide Protonen bei Metall-vermittelten Reaktionen auszuschließen, war diese Schützung ebenso essentiell.

[91] M. Majewski, D. M. Gleave, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5681-5684.

[92] S. F. Martin, J. B. White, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 23-26.

2.3.1 TBS-Schützung der Hydroxygruppe

Als geeignete Schutzgruppe für **141** wurde die TBS-Schutzgruppe ausgesucht. Diese konnte unter milden Bedingungen in DMF mit Imidazol als Base eingeführt werden. Anschließend wurde Silylether **167** mit LiOH in THF/Wasser zum Alkohol **168** deacetyliert (Schema 39).

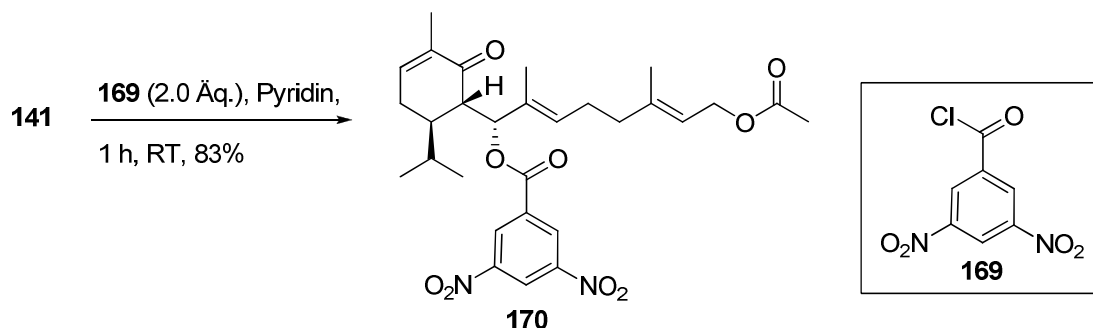


Schema 39: Silylierung und Deacetylierung von **141**.

2.3.2 Veresterung der Hydroxygruppe

Um eventuell Kristallstrukturen hydroxyalkylierter Produkte zu erhalten, wurde versucht mit kristallisationsfördernden Gruppen zu funktionalisieren. Eine Möglichkeit ist die Veresterung von Alkoholen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**169**). Diese Methode fand lange Zeit Anwendung in der Schmelzpunktanalyse.^[93]

Das ölige Aldol-Produkt **141** wurde in Pyridin zum Ester **170** in 83% Ausbeute umgesetzt (Schema 40). Jedoch konnte nur ein zähes Öl isoliert werden, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

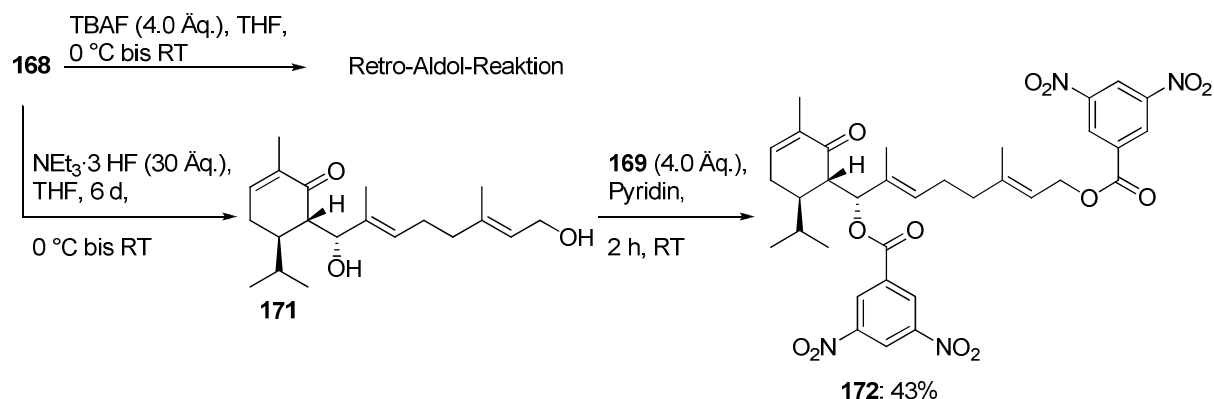


Schema 40: Veresterung von Alkohol **141**.

Um zwei dieser Ester in Aldol-Produkt **141** einzubauen, musste das entsprechende Diol **171** synthetisiert werden. Da die Deacetylierung von **141** zur Retro-Aldol-Reaktion führte, wurde versucht **168** zu desilylieren. Die Umsetzung mit TBAF in THF führte wiederum zur Retro-Aldol-Reaktion. Deshalb wurde das mildere Reagenz $\text{NEt}_3 \cdot 3 \text{ HF}$ verwendet. Eine Umsetzung konnte mittels Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden. Bei der Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer in der Wärme trat jedoch Retro-Aldol-Reaktion ein. Deshalb wurde das Lösungsmittel THF im Hochvakuum bei 0 °C entfernt und das sehr

[93] H. Laatsch, *Die Technik der organischen Trennungsanalyse: Eine Einführung*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.

instabile Diol **171** erhalten, welches mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Sofortige Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**169**) ergab Diester **172** in 43% über zwei Stufen (Schema 41). Leider wurde wieder kein kristallisierbarer Feststoff erhalten.



Schema 41: Doppelte Veresterung von **168**.

Analog zur Veresterung von Aldol-Produkt **141** wurden auch die beiden *syn*-Aldol-Produkte **150a** und **149a** aus der Hydroxyalkylierungs-Studie derivatisiert (Abb. 24). **174** konnte als Feststoff isoliert werden, es konnte aber kein Einkristall erhalten werden.

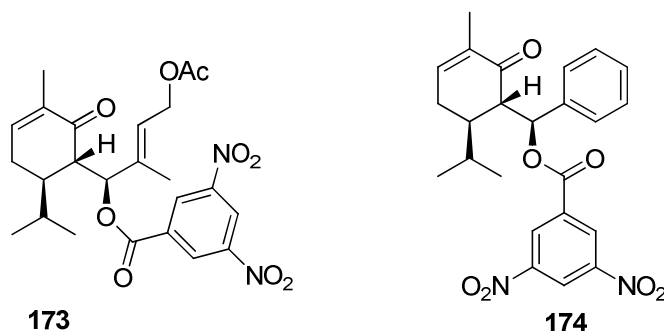


Abb. 24: Veresterte Derivate **173** und **174** der *syn*-Aldol-Produkte.

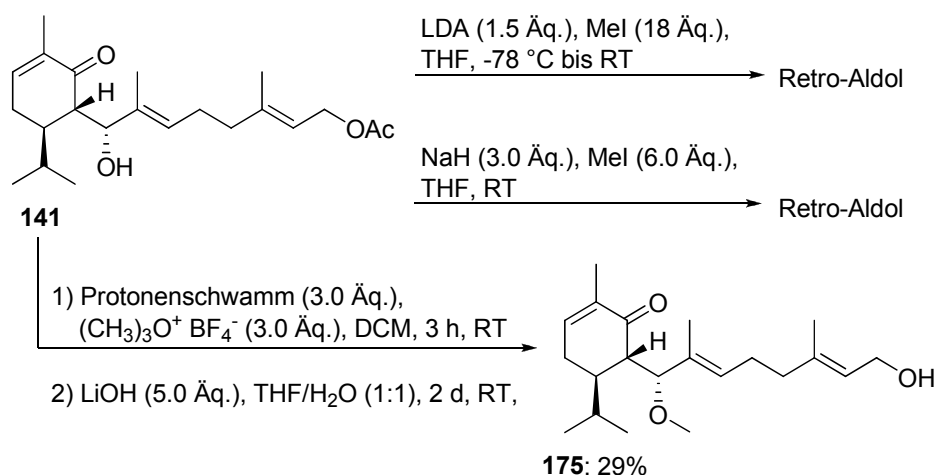
Trotz der Verwendung des kristallisationsfördernden Esters konnten keine Kristalle erhalten werden. Die Aufklärung der Stereochemie der *syn*-Aldolprodukte konnte somit, wie in Kapitel III.2.2.2 beschrieben, nur über Auswertung der NOESY-Experimente erfolgen.

2.3.3 Methylierung der Hydroxygruppe

Für die Zyklisierung zum Eunicellan ist eine Schützung der Hydroxygruppe notwendig. Die TBS-Schutzgruppe ist eine relativ große und sperrige Gruppe. Deshalb wurde auch versucht, kleinere Schutzgruppen zu verwenden. Eine Möglichkeit ist die Methylierung der Hydroxygruppe.

Die Methylierung von **141** mit Methyljodid durch Deprotonierung mit Basen wie NaH

oder LDA führte lediglich zur Retro-Aldol-Reaktion.^[94] Eine mildere Variante ist die Verwendung von Protonenschwamm [1,8-Bis-(dimethylamino)naphthalin] als Base und Meerweinsalz als Methylierungsreagenz.^[95] Das dabei entstehende Produkt konnte säulenchromatographisch nicht ausreichend gereinigt werden und deshalb wurde sofort zum Alkohol **175** deacetyliert (Schema 42). Neben der Methylierung konnte mittels Dünnschichtchromatographie auch die Retro-Aldol-Reaktion nachgewiesen werden. Damit lässt sich die geringe Ausbeute von 29% über beide Stufen erklären.



Schema 42: Methylierung von **141**.

Aufgrund der Retro-Aldol-Reaktion konnte nur sehr wenig der methylierten Verbindung **173** erhalten werden. Zudem wurde dieser Syntheseweg aufgrund der relativ teuren Reagenzien nicht weiter verfolgt.

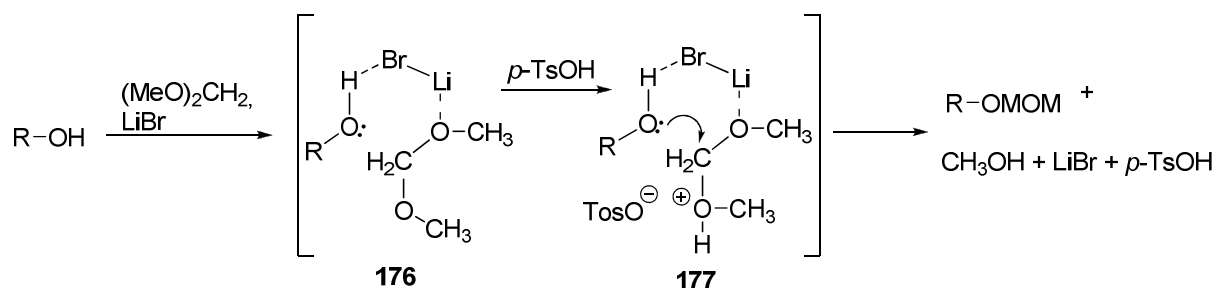
2.3.4 MOM-Schätzung: Bildung von 2,3-Dihydrobenzofuranen

Eine ebenfalls kleinere Schutzgruppe stellt die MOM-Schutzgruppe dar. Da Deprotonierung der Hydroxyfunktion zur Retro-Aldol-Reaktion führte, musste die Einführung der Schutzgruppe unter milden Bedingungen stattfinden. Gras et al. führten MOM-Schätzungen mit Dimethoxymethan unter leicht sauren Bedingungen in Gegenwart katalytischer Mengen Toluolsulfonsäure und LiBr durch.^[96] Der Mechanismus verläuft über einen durch LiBr-vermittelten sechsgliedrigen Übergangszustand **176**. Durch Protonierung der Methoxygruppe zu **177** mit *para*-Toluolsulfonsäure entsteht Methanol als gute Abgangsgruppe und die MOM-Gruppe kann auf den Alkohol R-OH übertragen werden (Schema 43).

[94] Y. Hamada, K. Hayashi, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 931-934.

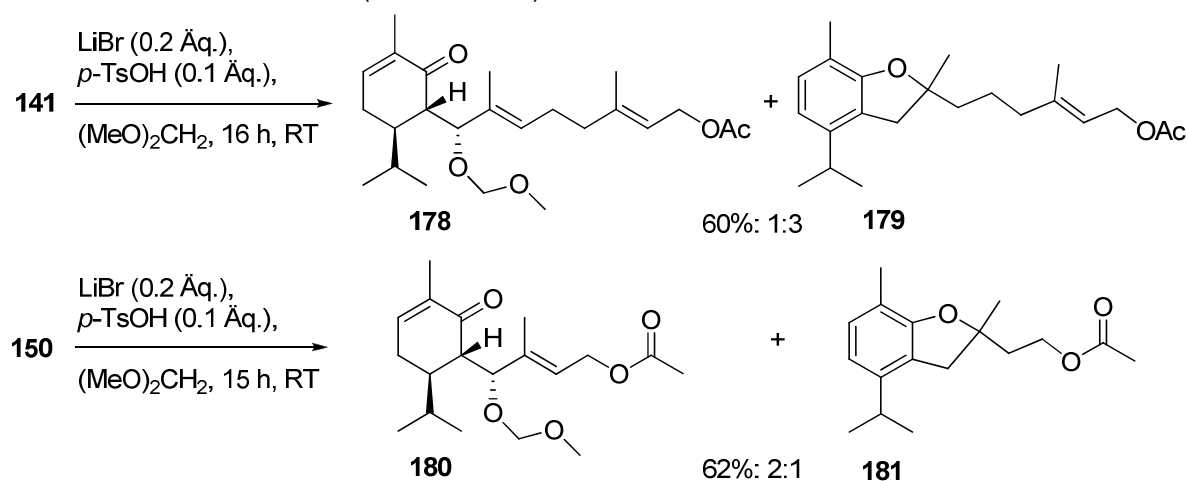
[95] G. P. Pettit, S. B. Singh, D. L. Herald, P. Lloyd-Williams, D. Kantoci, D. D. Burkett, J. Barkóczy, F. Hogan, T. R. Wardlaw, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6287-6295.

[96] J.-L. Gras, Y.-Y. K. W. Chang, A. Guerin, *Synthesis* **1985**, 74-75.



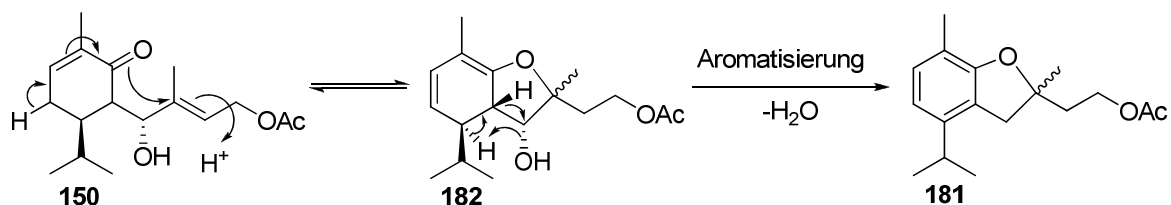
Schema 43: Mechanismus der MOM-Schätzung nach Gras et al.^[96]

Bei Verwendung dieser Reaktionsbedingungen zur MOM-Schätzung der sekundären Hydroxygruppe von **141** konnte das MOM-geschützte Produkt **178** nur in 15% Ausbeute isoliert werden. Dagegen konnte 2,3-Dihydrobenzofuran **179** in 45% Ausbeute isoliert werden. Diese Aromatisierung konnte auch bei der MOM-Schätzung des Sesquiterpens **150** beobachtet werden. Dabei konnte jedoch das MOM-Produkt **180** in 41% Ausbeute und das 2,3-Dihydrobenzofuran **181** in 21% Ausbeute isoliert werden (Schema 44).



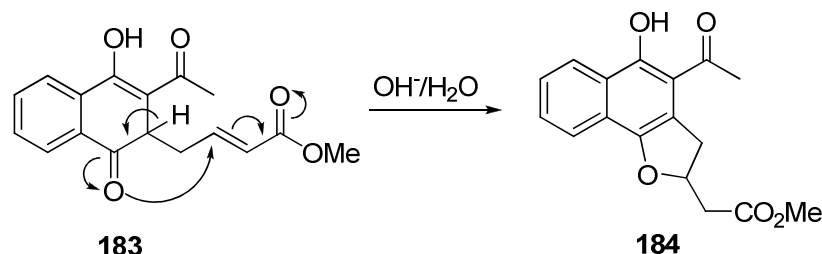
Schema 44: Aromatisierung bei dem Versuch der MOM-Schätzung.

Die Bildung der 2,3-Dihydrobenzofurane könnte auf folgendem Weg ablaufen: Vom α,β -ungesättigten Keton **150** könnte das entsprechende Enol formuliert werden, welches in diesem Fall zyklisiert und das Dien **182** bildet. Die Aromatisierung tritt anschließend durch Hydridverschiebung und Kondensation ein und bildet das entsprechende 2,3-Dihydrobenzofuran **181** (Schema 45).



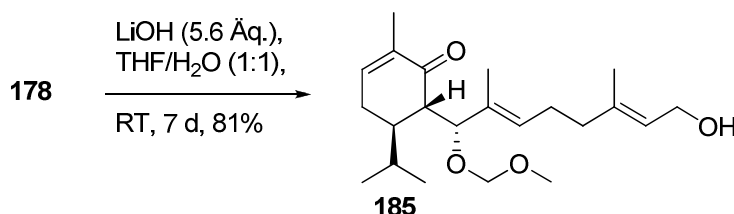
Schema 45: Möglicher Mechanismus der Aromatisierung von **150**.

Uno konnte eine ähnliche Isomerisierung unter basischen Bedingungen bei Keton **183** beobachten. Jedoch ist diese Isomerisierung begünstigt, da sich zum einen der Methylester in Konjugation zur Doppelbindung befindet und zum anderen die Aromatisierung zum Dihydro-Naphthofuran **184** sofort, ohne Hydridwanderung eintritt (Schema 46). Eine ähnlich begünstigte Isomerisierung konnten auch Farifia et al. beobachten.^[97]



Schema 46: Bildung von Dihydro-Naphthofuran **184** nach Uno.

Das MOM-geschützte Diterpenoid **178** konnte anschließend noch in 81% Ausbeute deacetyliert werden (Schema 47).



Schema 47: Deacetylierung der MOM-geschützten Verbindung **178**.

Dieser Syntheseweg wurde nicht weiter verfolgt, da durch die Aromatisierung zu **179** ein großer Teil der hydroxyalkylierten Verbindung **141** verloren ging und die Ausbeute stark einbrach.

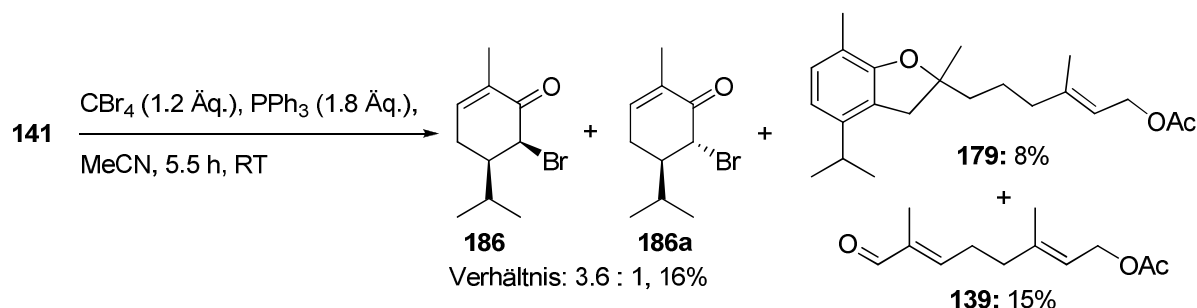
2.3.5 Versuche zur Entfernung der Hydroxygruppe

Der Versuch der Eliminierung der Hydroxygruppe von **141** zum konjugierten Alken mit Toluolsulfonsäure in Toluol führte zur Retro-Aldol-Reaktion. Deshalb wurden einige alternative Versuche unternommen, die Hydroxygruppe zu funktionalisieren und anschließend zu entfernen.

[97] a) H.Uno, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 350-358. b) F. Farifia, M. C. Paredes, J. A. Valderrama, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10715-10724.

2.3.5.1 Versuch der Bromierung unter Appel-Bedingungen

Die Halogenierung von Alkoholen mit CX₄ (X = Cl, Br) und Triphenylphosphan (PPh₃) wurde 1975 von Appel eingeführt.^[98] Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Bildung von Triphenylphosphinoxid (O=PPh₃). Da die Eliminierung der Hydroxygruppe von **141** zur Retro-Aldol-Reaktion führte, sollte versucht werden, diese durch ein Bromid zu substituieren und anschließend zu reduzieren. Unter Appel-Bedingungen konnten neben dem aromatisierten 2,3-Dihydrobenzofuran **179** (vgl. Kapitel III.2.3.4) in 8% Ausbeute noch Aldehyd **139** in 15% Ausbeute sowie eine Mischung der beiden bromierten Dihydrocarvone **186** und **186a** (16%) im Verhältnis 1:3.6 als Retro-Aldol-Produkte isoliert werden (Schema 48). In dieser Retro-Aldol-Reaktion kam es somit anstelle einer Protonierung zu einer Bromierung des entstandenen Enolats.



Schema 48: Bromierung unter Appel-Bedingungen führt zu Retro-Aldol-Reaktion.

2.3.5.2 Barton-McCombie-Desoxygenierung

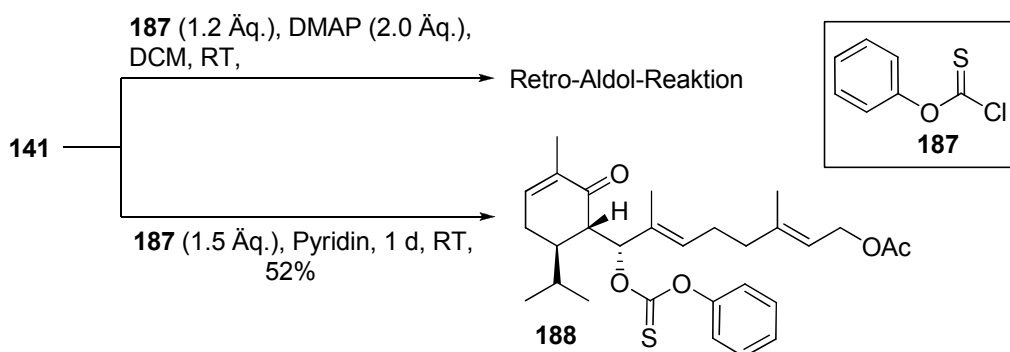
Eine weitere Möglichkeit die Hydroxygruppe zu entfernen stellt die von Barton und McCombie 1975 veröffentlichte radikalische Desoxygenierung von Alkoholen dar. Dabei wird zuerst die Hydroxygruppe in ein Thioester-Derivat umgewandelt und anschließend in einer Radikalreaktion mit Tributylzinnhydrid umgesetzt. Ausgenutzt wird hierbei die starke Affinität von Zinn und Schwefel.^[99] In dieser Arbeit wurde als schwefelhaltige Komponente Thiocarbonat **188** gewählt, da dieses unter relativ milden Bedingungen dargestellt werden kann. Die von Kraft et al. verwendeten Reaktionsbedingungen mit DMAP führten jedoch zur Retro-Aldol-Reaktion.^[100] Wurde Pyridin als Lösungsmittel und Base verwendet, so konnte Thiocarbonat **188** in 52% Ausbeute erhalten werden (Schema 49).^[101]

[98] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 801-811.

[99] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1574-1585.

[100] P. Kraft, C. Weymuth, C. Nussbaumer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1403-1412.

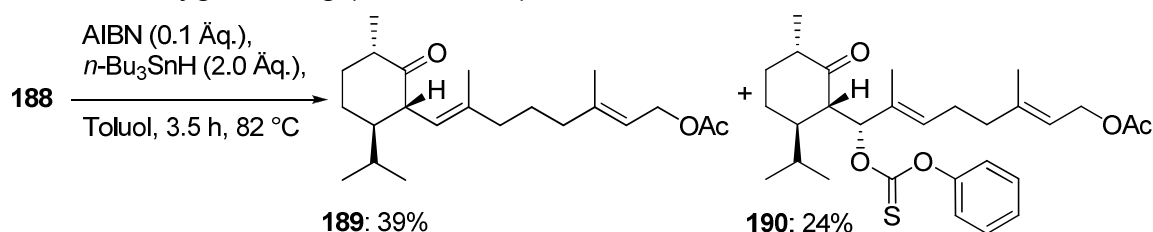
[101] X. Li, J. Li, D. R. Mootoo, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4303-4306.



Schema 49: Synthese des Thiocarbonats **188**.

Anschließend wurde das Thiocarbonat **188** mit Tributylzinnhydrid und AIBN als Radikalstarter in Toluol bei 82 °C umgesetzt.^[100] Als Hauptprodukt konnte **189** isoliert werden, bei dem die Doppelbindung der Geranyl-Seitenkette im Vergleich zum Edukt **188** isomerisiert ist. Zudem wurde die α,β -ungesättigte Doppelbindung im Cyclohexenon-Ring reduziert. Diese Reduktion wurde schon von Srikrishna et al. bei Versuchen der radikalischen Zyklisierung von halogenierten Carvon-Derivaten mit $n\text{-Bu}_3\text{SnH/AIBN}$ beobachtet.^[102]

Da als Nebenprodukt noch das gesättigte Thiocarbonat **190** isoliert werden konnte, lässt sich darauf schließen, dass die Reduktion der Doppelbindung schneller abläuft als die Desoxygenierung (Schema 50).



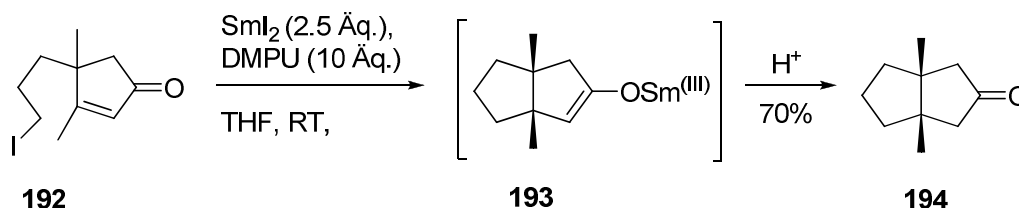
Schema 50: Barton-McCombie-Reaktion.

Somit konnte die Hydroxygruppe nicht zufriedenstellend entfernt werden. Weitere Untersuchungen der Desoxygenierung der Hydroxygruppe waren nicht nötig, da die gewünschte Verbindung durch Allylierung von Dihydrocarvon an C3 (siehe Kapitel III.4) dargestellt werden konnte.

[102] A. Srikrishna, P. Hemamalini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 2511-2513.

3 Zyklisierung hydroxyalkylierter Verbindungen – Synthese eines Iseunicellans

Aus dem 9,10-*seco*-Eunicellan **168** (siehe Kapitel III.2) lässt sich eine zur Zyklisierung geeignete Vorstufe zum Eunicellan-Gerüst herstellen. Wie im intermolekularen Fall sollte auch die SmI_2 -vermittelte Barbier-Reaktion von Allylphosphaten mit Ketonen verwendet werden. Obwohl die Reaktion von Geranylphosphat **115** mit dem α,β -ungesättigten Dihydrocarvon **109** nicht erfolgreich war (Kapitel III.1.2.1), sollte die Zyklisierung dennoch mit dem leichter zugänglichen Cyclohexenon **191** versucht werden. Dabei stellte sich nun die Frage, wie und ob das offenkettige 9,10-*seco*-Eunicellan **191** zyklisieren wird. Durch das α,β -ungesättigte Keton und das Allylphosphat im Molekül ergeben sich an beiden funktionellen Gruppen jeweils zwei reaktive Positionen. Bei der Reaktion von Allylphosphaten mit SmI_2 wird nach Araki et al. die α -Position bevorzugt, was auch im intermolekularen Fall zu beobachten war (Kapitel III.1.2.1).^[72] Am α,β -ungesättigten Keton könnte es zur 1,2- oder zur 1,4-Addition kommen. Eine intramolekulare 1,4-Addition wurde von Curran et al. im sterisch gehinderten Fall bei der Zyklisierung des Iodids **192** zu Bizyklus **194** beobachtet (Schema 51).^[74]



Schema 51: Intramolekulare 1,4-Addition an ein α,β -ungesättigtes Keton nach Curran et al.

Im Fall des 9,10-*seco*-Eunicellans **191** würde die 1,2-Addition zum gewünschten Eunicellan führen, dagegen würde die 1,4-Addition zu einem neuartigen Gerüst, dem sogenannten Iseunicellan führen (Abb. 25).

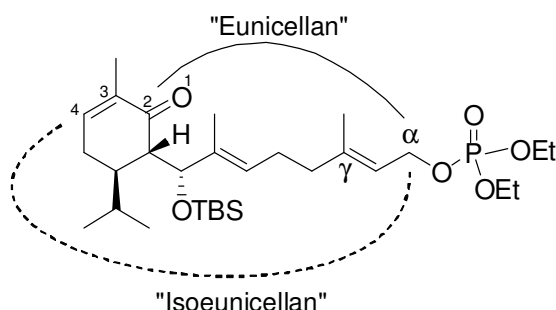
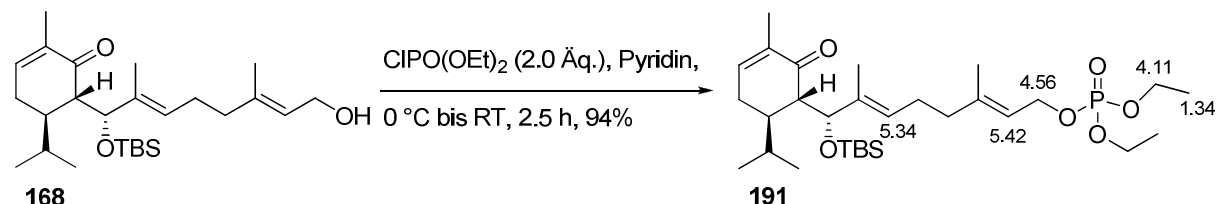


Abb. 25: Zyklisierungsmöglichkeiten von **191**.

3.1 Sml₂-vermittelte Zyklisierung des 9,10-*seco*-Eunicellans **191** zum Isoeunicellan **198**

Das für die Zyklisierung notwendige Allylphosphat **191** konnte aus dem primären Alkohol **168** in guter Ausbeute hergestellt werden (Schema 52).^[73] Jedoch durfte zur Reinigung nur eine rasche Filtration über Kieselgel durchgeführt werden, da die Ausbeute sonst auf 30% einbrach.



Schema 52: Synthese des Allylphosphats **191** mit einigen ¹H-NMR-Verschiebungen.

In Abb. 26 ist ein Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **191** dargestellt. Darin lassen sich gut die Aufspaltungen der Signale bei 1.34 ppm (dt), 4.11 ppm (dq) und 4.56 ppm (dd) erkennen, die durch ¹H-¹H- und ¹H-³¹P-Kopplungen entstehen. Außerdem kann die triplettartige Aufspaltung der olefinischen Protonen bei 5.35 und 5.42 durch die benachbarten CH₂-Gruppen beobachtet werden (vgl. Schema 52).

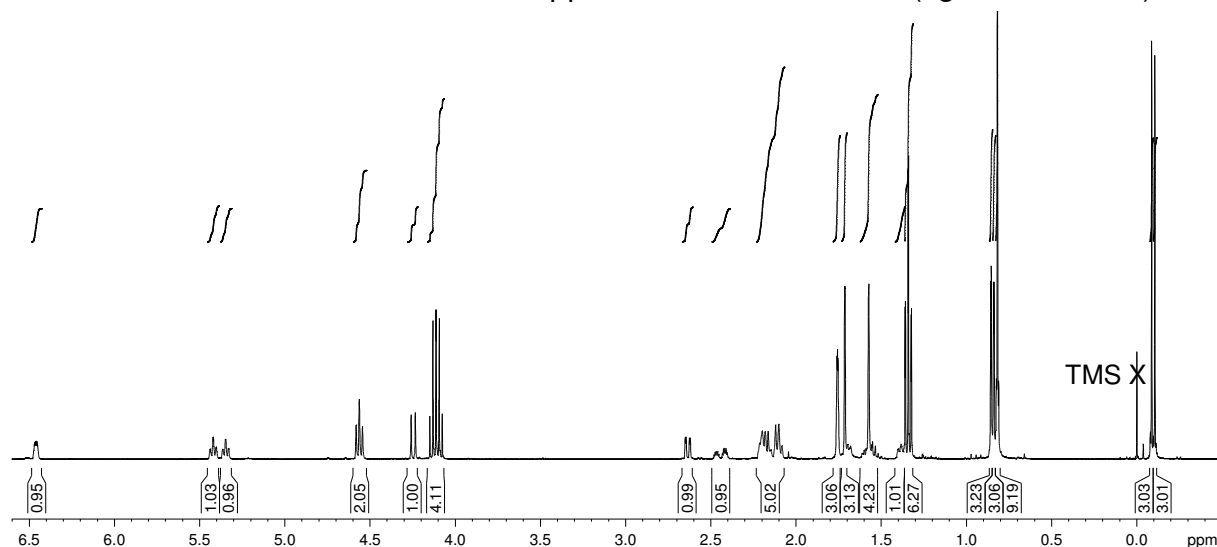
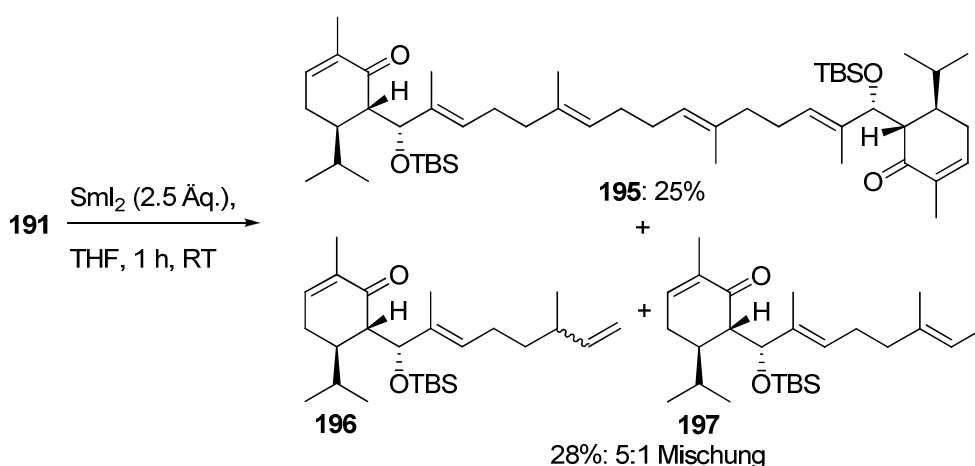


Abb. 26: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **191**.

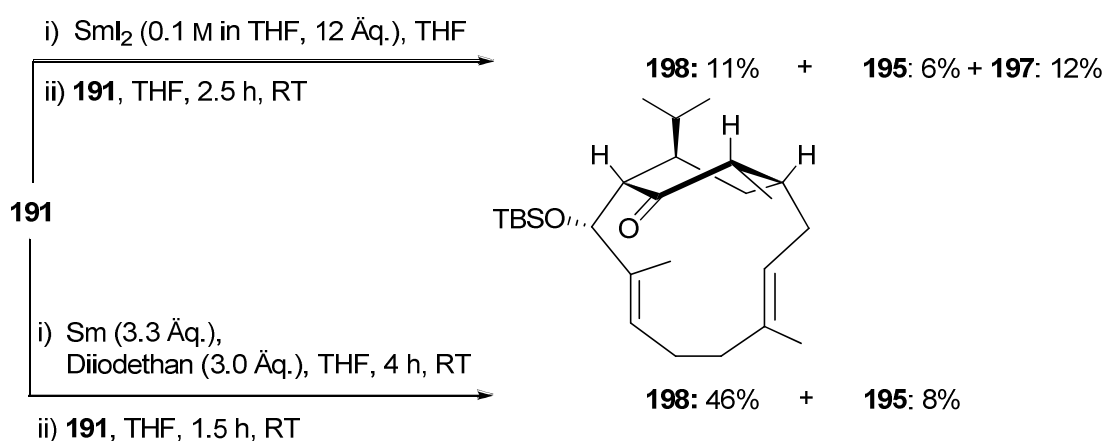
Das frisch synthetisierte Phosphat **191** wurde anschließend in der intramolekularen Sml₂-vermittelten Barbier-Reaktion eingesetzt. Dabei konnten je nach Durchführung verschiedene Produkte isoliert werden. Wurde eine kommerziell erhältliche Lösung von Sml₂ (0.1 M in THF) zu einer Lösung des Phosphats **191** in THF getropft, so konnten das Homodimer **195** in 25% Ausbeute und eine Mischung der beiden Isomere **196** und **197** im Verhältnis von 5:1 isoliert werden (Schema 53).



Schema 53: Addition von Sml_2 zu Phosphat **191**.

Wurde dagegen eine kommerziell erhältliche Lösung von Sml_2 (0.1 M in THF) vorgelegt und eine Lösung des Phosphats **191** in THF zugetropft, so konnte neben Dimer **195** und der reduzierten Verbindung **197** noch ein zyklisiertes Produkt **198** in 11% Ausbeute isoliert werden (Schema 54, oben).

Da kommerziell erhältliches Sml_2 teuer und nicht lange lagerfähig ist, wurde Sml_2 aus metallischem Samarium und Diiodethan in THF frisch hergestellt.^[103] Zu dieser Lösung wurde das Phosphat **191** in THF zugetropft. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnten der Bizyklus **198** in 46% Ausbeute und das Dimer **195** in 8% Ausbeute isoliert werden (Schema 54, unten). Weitere Reaktionen zeigten, dass eine gute Ausbeute (40-50%) nur bei Kühlung der Reaktionslösung auf 5-10 °C und bei Arbeiten in hoher Verdünnung erreicht werden konnten. Es wurde eine 0.1 M Lösung von Sml_2 in THF vorgelegt und eine $8.2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **191** in THF zugetropft.



Schema 54: Addition des Phosphat **191** zu Sml_2 .

[103] J. Marco-Contelles, P. Gallego, M. Rodríguez-Fernández, N. Khiar, C. Destabel, M. Bernabé, A. Martínez-Grau, J. L. Chiara, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7397-7412.

In Abb. 27 sind das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Bizyklus **198** abgebildet. Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine deutliche Veränderung der Signale im Vergleich zu den offenkettigen Vorstufen (vgl. Abb. 26) erkannt werden. Die Signale der olefinischen Protonen an C4 und C8 (5.11/4.68 ppm) sind durch die benachbarten Methylengruppen an C5 und C9 nicht mehr tripletartig (vgl. 5.34/5.42 ppm in Abb. 26) sondern eher zu Dubletts aufgespalten. Mit jeweils einem der Protonen der diastereotopen Methylengruppen muss ein Diederwinkel von annähernd 90° bestehen, wodurch eine sehr kleine Kopplungskonstante zustande kommt. Ähnliches ist für das Carbinol-Proton (5.31 ppm) erkennbar. Die Kopplungskonstante mit dem Proton an C1 änderte sich von $^3J = 9.8$ Hz auf $^3J = 2.6$ Hz.

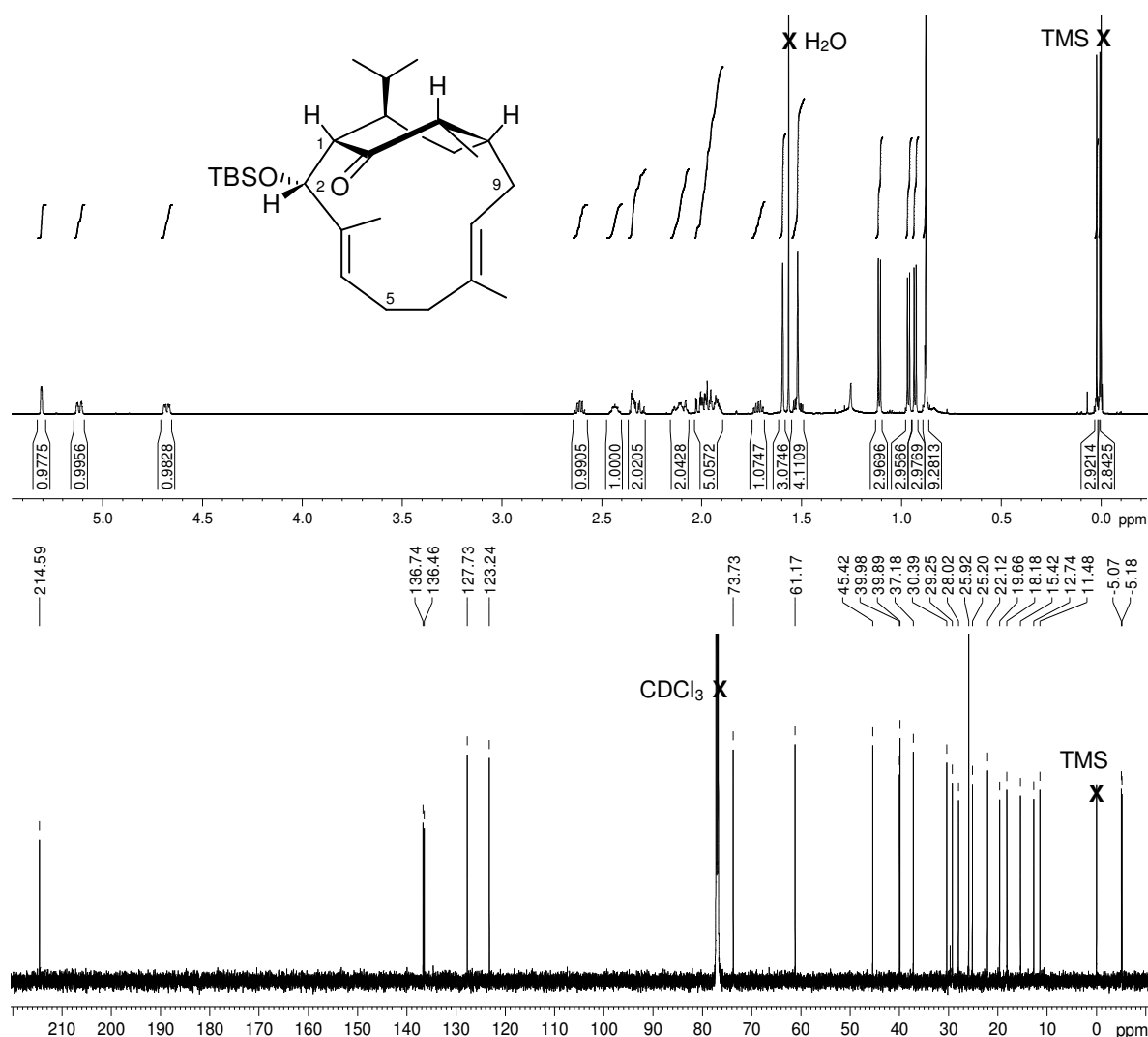


Abb. 27: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (600 MHz, bzw. 150 MHz, CDCl_3) von **198**.

Die Aufklärung der Struktur von Bicyklus **198** erfolgte über 2D-NMR-Experimente. In Abb. 28 ist ein Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum von **198** zusehen, in dem einige entscheidende Kopplungen markiert sind, welche die Zyklisierung belegen. Das Proton an C12 koppelt sowohl mit den C-Atomen des Cyclohexanon-Rings, als auch

mit denen des geraniolischen Teils. Aufgrund dieser Auswertungen konnte bestätigt werden, dass eine Zyklisierung stattfand. Jedoch wurde nicht das Eunicellan, sondern das 1,4-Addukt am α,β -ungesättigten Ketons erhalten. Es fand eine transannulare Zyklisierung zum neuartigen Bicyclo[8.2.2]tetradecan-Gerüst, dem sogenannten Ioeunicellan **198** statt.

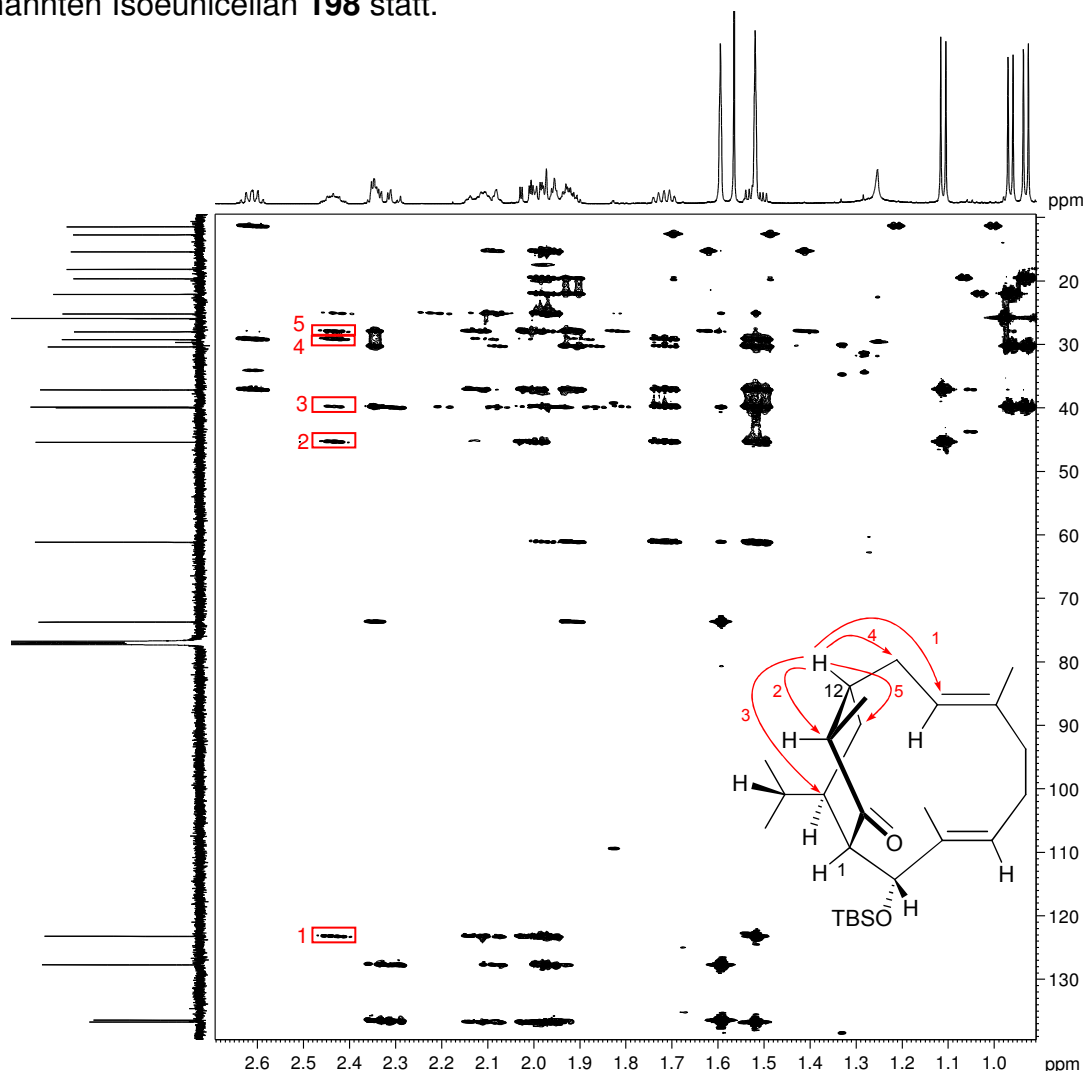


Abb. 28: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von **198**.

Die absolute Stereochemie und die Konformation des Bicyklus **198** konnten durch Auswertung des NOESY-Spektrums aufgeklärt werden. Die beiden (*E*)-Doppelbindungen haben ihre Konfiguration beibehalten und sind jetzt antiparallel angeordnet. Die rot eingezeichnete NOESY-Korrelation 2 zeigt eine Kopplung der olefinischen Protonen. Korrelation 1 zeigt, dass diese auf der gleichen Seite wie das Carbinol-Proton positioniert sind. Die Korrelationen 3, 4 und 5 im Sechsering lassen auf eine Twist-Boat-Konformation schließen. Hierfür spricht besonders die Korrelation 3 zwischen dem sekundären Proton der Isopropylgruppe und dem Proton an C11. Korrelation 6 bestätigt die Stellung der Methylgruppe durch die Korrelation mit dem olefinischen Proton (Abb. 29).

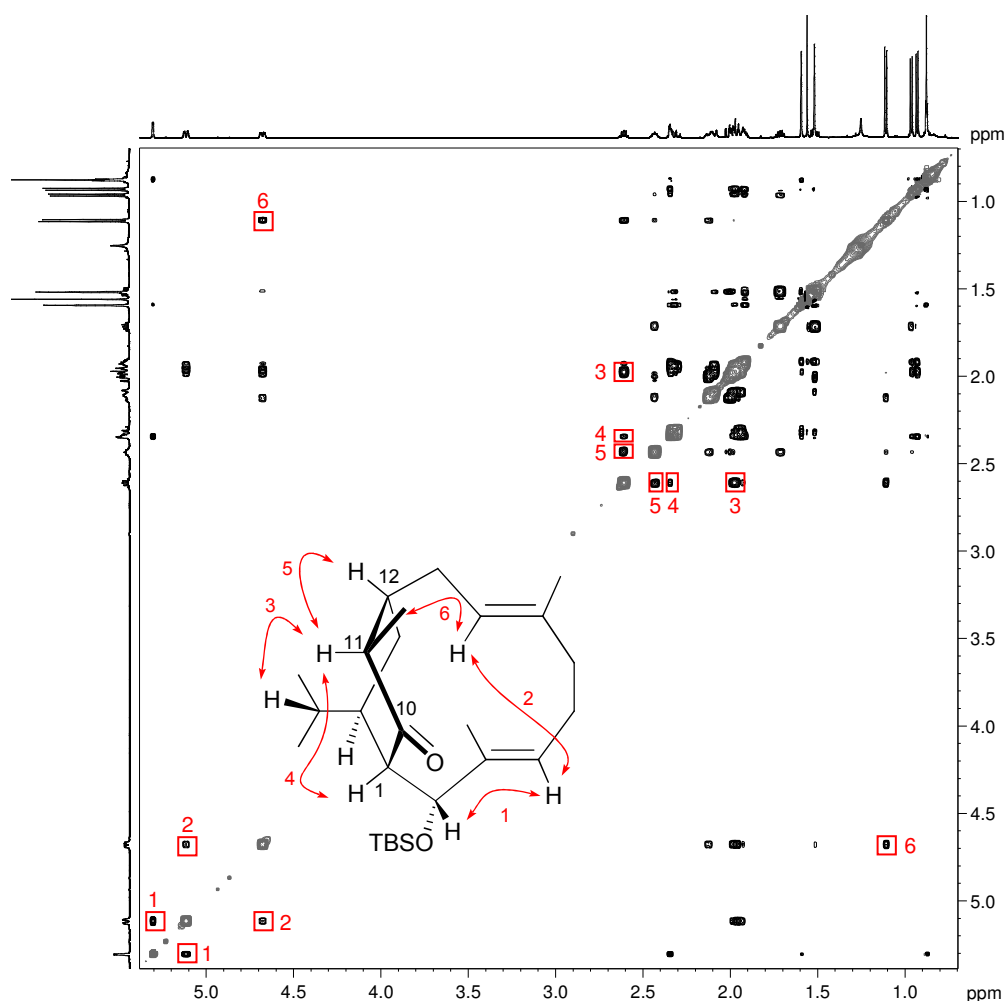


Abb. 29: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) von **198**.

Schließlich gelang es, Bicyklus **198** zu kristallisieren. Die erhaltene Kristallstruktur bestätigte die NMR-Ergebnisse (Abb. 30). Die absolute Stereochemie und die Twist-Boat-Konformation des Sechsrings konnten bestätigt werden. Die aus den Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum ermittelten Diederwinkel können entsprechend in der Kristallstruktur abgelesen werden. Zudem kann die räumliche Nähe (Korrelation 2 in Abb. 29) der beiden olefinischen Protonen erkannt werden (Abb. 30).

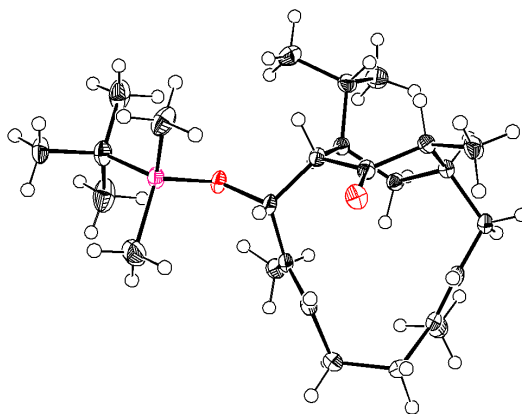
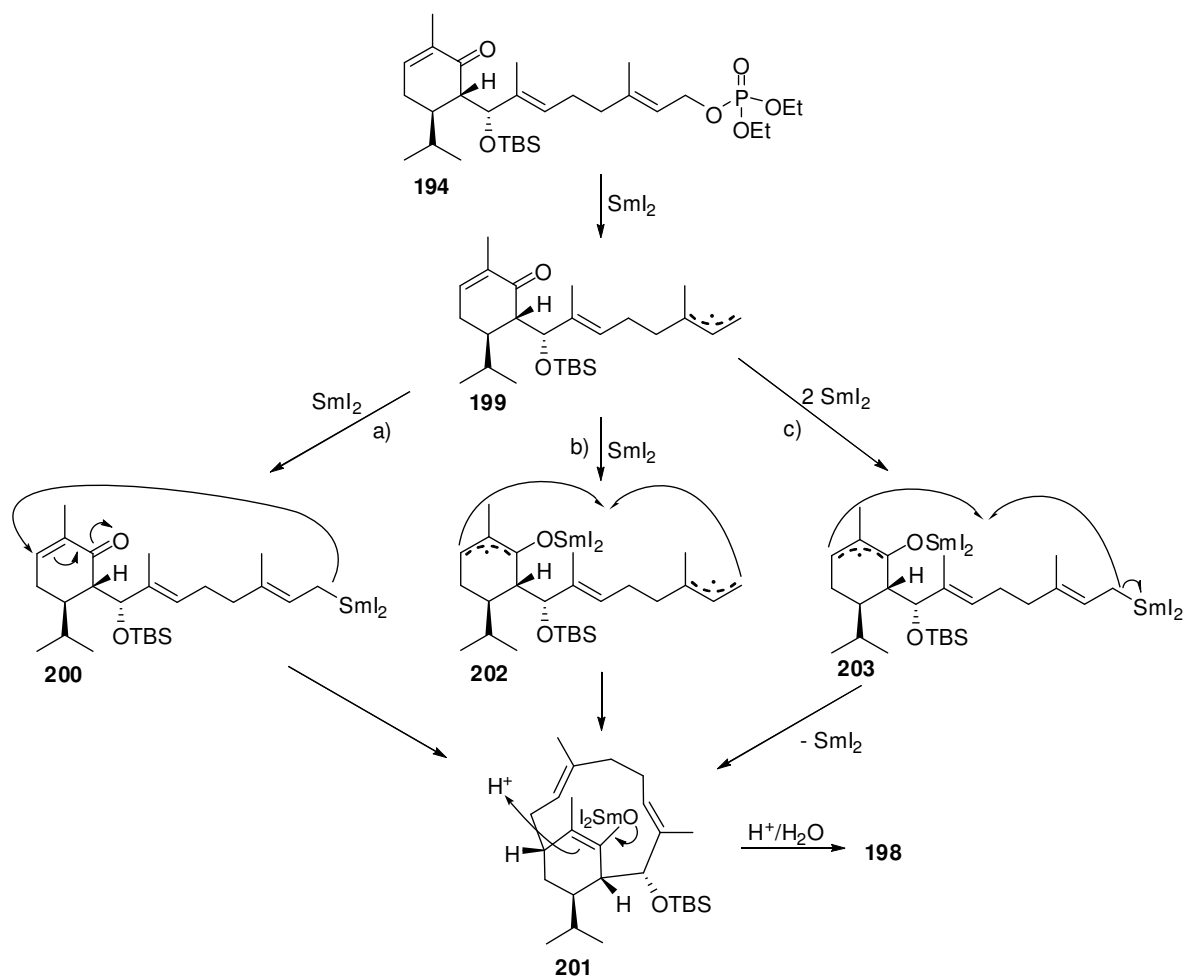


Abb. 30: Ortep-Darstellung des Bicyklus **198**.

Für die Bildung des Isoeunicellans **198** können drei mögliche Mechanismen formuliert werden. Ausgehend von der Reduktion des Allylphosphats **194** mit einem Äquivalent SmI_2 zum Allylradikal **199** bildet sich mit einem zweiten Äquivalent SmI_2 in Mechanismus a) die Organosamariumverbindung **200**. Anschließend kommt es zur intramolekularen 1,4-Addition der Organosamarium-Spezies an das α,β -ungesättigte Keton, wodurch sich das Samariumalkoholat **201** bildet (vgl. Organosamarium-Mechanismus, Kapitel III.1.2.1). Vermutlich ist die 1,2-Addition durch die Geranylseitenkette in α -Position sterisch so gehindert, dass es selektiv zur 1,4-Addition kommt, welche auch Curran et al. beobachtete (vgl. Schema 51).^[74] Mechanismus b) läuft analog zum intermolekularen Ketyl-Radikal-Mechanismus (Kapitel III.1.2.1) ab, in dem neben dem Allylradikal auch ein Ketylradikal **202** entsteht und diese Radikale zum Samariumalkoholat **201** kombinieren. In Mechanismus c) werden zur Bildung von Verbindung **203** zwei weitere Äquivalente SmI_2 verbraucht um die Organosamarium-Spezies sowie ein Ketylradikal zu bilden, die dann unter Rückbildung eines Äquivalents SmI_2 zu **201** reagieren. Mechanismus c) kann in Betracht gezogen werden, da vor allem am Anfang der Reaktion ein großer Überschuss an SmI_2 vorliegt. Gegen die Bildung der Ketylradikale spricht aber, dass anders als in der intermolekularen Reaktion keine Dimere analog zu den Verbindungen **118a-c** (siehe Schema 24) isoliert werden konnten. Zusätzlich lässt sich nicht ausschließen, dass die OTBS-Schutzgruppe an der Koordination des Samariums teilnimmt und den Elektronentransfer auf das α,β -ungesättigte Keton unterstützt.^[104] Dies könnte ein Grund dafür sein, dass nur die intramolekulare Reaktion funktioniert. Durch wässrige Aufarbeitung wird schließlich das Samariumalkoholat **193** diastereoselektiv von der sterisch weniger gehinderten Seite reprotoniert und bildet Isoeunicellan **191** (Schema 55).

Durch das langsame Zutropfen des Phosphats **194** zu der SmI_2 -Lösung konnte die Dimerisierung zu **195** fast vollständig unterdrückt werden. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass bei zu schnellem Zutropfen die lokale Konzentration an Allylradikalen **199** oder an Organosamarium-Spezies **200** zu groß ist und sich das Dimer **195** entweder durch Rekombination zweier Allylradikale **199** bildet oder durch Reaktion einer Organosamarium-Spezies **200** mit einem nichtreduzierten Phosphat **194** entstehen könnte. Durch das langsame Zutropfen in hoher Verdünnung kann sich somit selektiv Bizyklus **198** bilden.

[104] a) A. Sato, T. Masuda, H. Arimoto, D. Uemura, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2231-2233. b) G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 872-882.



Schema 55: Mögliche Mechanismen der Bildung von Isoleunicellan **198** mit SmI_2 .

Somit konnte durch eine SmI_2 -vermittelte Barbier-Reaktion ein neues bizyklisches, irregulär verknüpftes Diterpenoid synthetisiert werden, dessen Gerüst jedoch bislang in keinem Naturstoff enthalten ist. Da es sich vom Eunicellan (**24**) durch eine falsch geknüpfte Bindung unterscheidet wurde Bizyklus **198** als Isoleunicellan benannt.^[89]

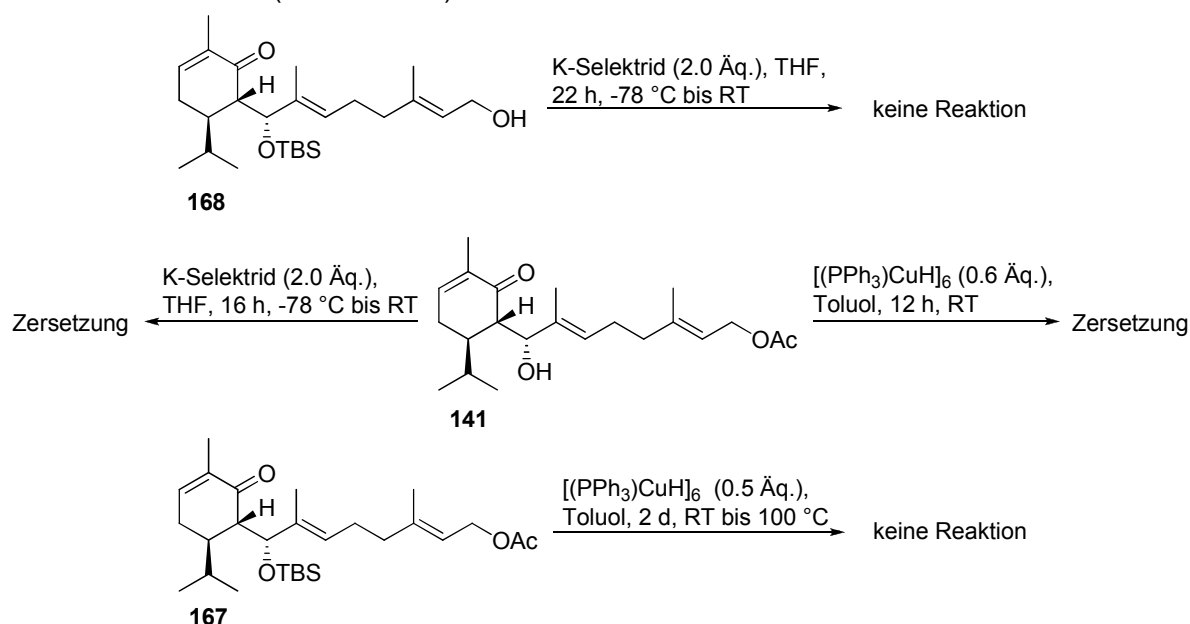
3.2 Reduktion der α,β -ungesättigten Doppelbindung von **168** und Versuche der Zyklisierung

Da die Zyklisierung von **194** zum Isoleunicellan **198** nicht über das Keton erfolgte, sollte diese mit einem entsprechenden Cyclohexanon durchgeführt werden. Durch Hydroxyalkylierung ließ sich das Cyclohexanon **140** nicht in ausreichendem Maß synthetisieren (Kapitel III.2.1). Deshalb wurde versucht, die Ringdoppelbindung in **168** nachträglich zu reduzieren.

In einem ersten Versuch wurde K-Selektrid, welches schon zur Synthese von ringhydriertem Dihydrocarvon **142** verwendet wurde (Kapitel III.2.2), für die Reduktion des TBS-geschützten Alkohols **168** eingesetzt.^[90] Jedoch konnte trotz Erwärmen auf Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden. Wurde die

ungeschützte Verbindung **141** mit K-Selektrid versetzt, konnte eine Zersetzung beobachtet werden (Schema 56).

Ein weiteres Reagenz zur Reduktion der Doppelbindung in α,β -ungesättigten Ketonen ist ein stabiler Kupfer(I)hydrid-Cluster $[(PPh_3)CuH]_6$. Dieser wurde von der Gruppe um Stryker 1988 beispielsweise für die Reduktion von Carvon (**18**) zu ringhydriertem Dihydrocarvon **142** verwendet.^[105] Das sogenannte Stryker-Reagenz kann kommerziell erworben werden oder in situ aus $NaOtBu$, $CuCl$, PPh_3 und H_2 in Toluol hergestellt werden.^[106,107] In dieser Arbeit wurden beide Varianten verwendet. Jedoch konnte wie bei der Reduktion von **141** mit K-Selektrid nur eine Zersetzung und bei der Umsetzung des TBS-geschützten Alkohols **167** keine Reaktion beobachtet werden (Schema 56).



Schema 56: Versuche der Reduktion der Ringdoppelbindung.

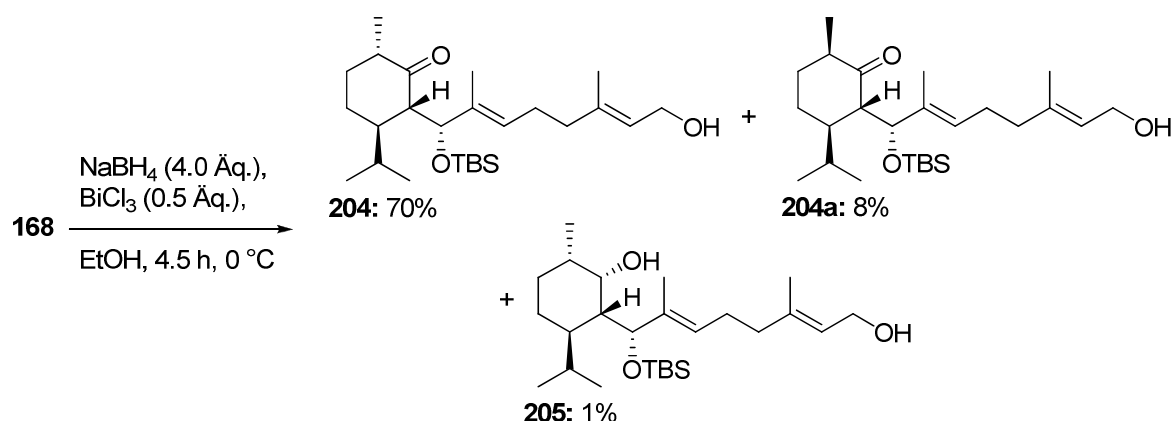
Für die Reduktion der C-C-Doppelbindung von α,β -ungesättigten Estern wurde von Ren et al. ein $NaBH_4/BiCl_3$ -System in EtOH verwendet. Die Lewis-Säure $BiCl_3$ wurde dabei im Unterschuss (0.5 Äq.) und $NaBH_4$ im Überschuss (4.0 Äq.) eingesetzt.^[108] Bei Anwendung dieses Systems auf das α,β -ungesättigte Keton **168** konnte die ringhydrierte Verbindung **204** in 70% Ausbeute isoliert werden. Als Nebenprodukte konnten Diastereomer **204a** und die überreduzierte Verbindung **205** detektiert werden (Schema 57). Die Stereochemie der Produkte konnte durch NOESY-Experimente aufgeklärt werden.

[105] W. S. Mahoney, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 291-293.

[106] a) D. M. Brestensky, D. E. Huseland, C. McGettigan, J. M. Stryker, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3749-3752. b) I. Lakomy, D. Sarbach, B. Traber, C. Arm, D. Zuber, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 122-132.

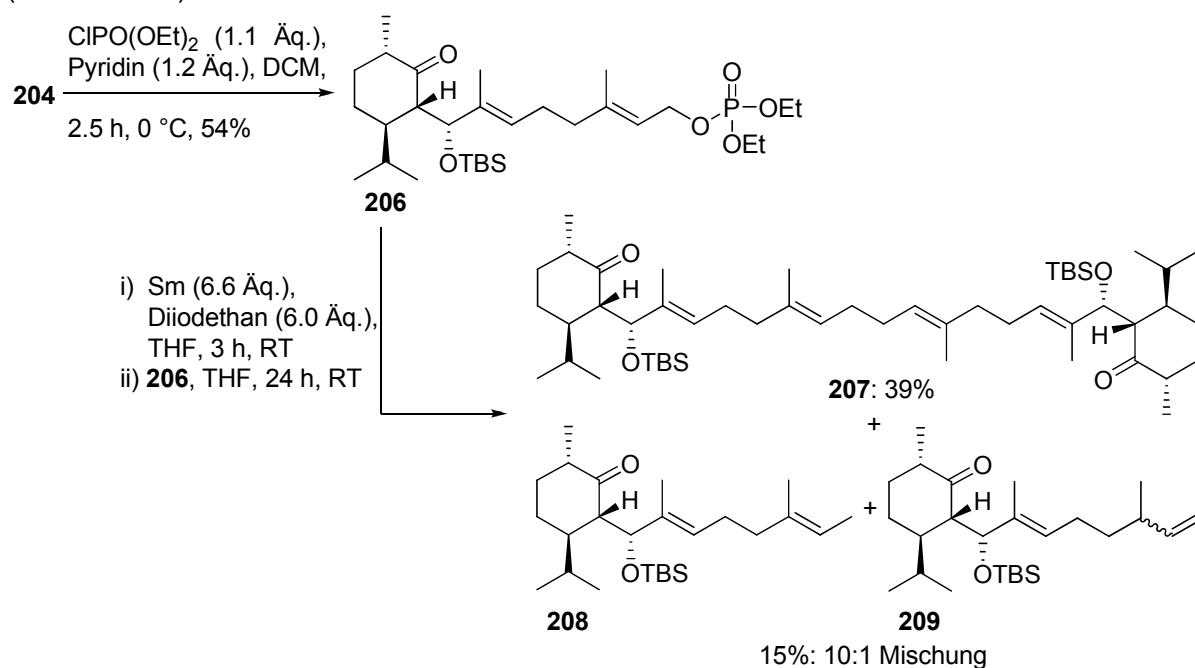
[107] C. Gaul, J. T. Njardarson, D. Shan, D. C. Dorn, K.-D. Wu, W. P. Tong, X.-Y. Huang, M. A. S. Moore, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11326-11337.

[108] P.-D. Ren, S.-F. Pan, T.-W. Dong, S.-H. Wu, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3395-3399.



Schema 57: Reduktion mit $\text{NaBH}_4/\text{BiCl}_3$.

Ausgehend von der reduzierten Verbindung **204** wurde das Phosphat **206** in 54% Ausbeute synthetisiert.^[73] Anschließend wurde versucht **206** mit SmI_2 zu zyklisieren, wobei jedoch nur Homodimer **207** in 39% Ausbeute und eine Mischung der beiden reduzierten Isomere **208** und **209** im Verhältnis 10:1 (15%) isoliert werden konnten (Schema 58).



Schema 58: Versuch der Zyklisierung der ringhydrierten Verbindung **204**.

Da die Zyklisierung am Keton vermutlich aus sterischen Gründen blockiert ist, kam es bevorzugt zur Bildung des Dimers **207**, entweder durch Rekombination zweier Allylradikale oder durch Reaktion der Organosamarium-Spezies mit dem Phosphat **204** (vgl. Kapitel III.3.1). Die Entstehung der erhaltenen reduzierten Verbindungen **208** und **209** könnte dadurch erklärt werden, dass durch den Überschuss an SmI_2 während der Reaktion irgendwann nur noch die Organosamarium-Spezies vorlag, diese mit keinem Partner weiter reagieren konnte und bei der wässrigen Aufarbeitung protoniert wurde.

3.3 Versuche der Zyklisierung von Sesquiterpenen

Ein weiteres interessantes Beispiel könnte die SmI_2 -vermittelten Zyklisierung des in der Hydroxyalkylierungs-Studie synthetisierten TBS-geschützten Sesquiterpens **159** sein. Dabei könnte ausgenutzt werden, dass die Reaktion der allylischen α -Position direkt mit dem Keton (1,2-Addition) zur Bildung eines eventuell thermodynamisch bevorzugten Sechsrings führen würde. Auch die 1,4-Reaktion des α,β -ungesättigten Ketons mit der allylischen γ -Position würde zu einem Sechsring führen (Abb. 31).

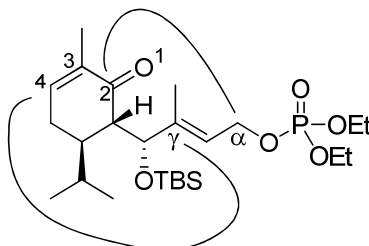
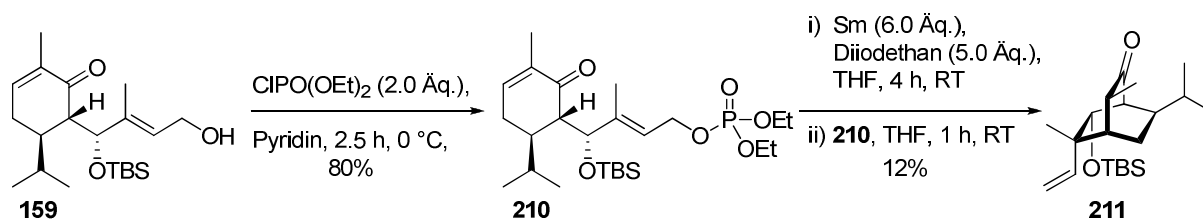


Abb. 31: Mögliche Zyklisierungen von **210**, die zu Sechsringen führen.

3.3.1 Zyklisierung des ungesättigten Sesquiterpens **210**

Als Edukt für die Zyklisierung wurde das Phosphat **210** synthetisiert.^[73] Anschließend wurde zur Zyklisierung in situ hergestelltes SmI_2 verwendet. Nach der Reaktion konnte mittels Dünnschichtchromatogramm eine Vielzahl an Produkten detektiert werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte jedoch nur ein Produkt in 12% isoliert werden, welches nach Auswertung der 2D-NMR-Spektren als Bizyklus **211** identifiziert werden konnte. Die Zyklisierung erfolgte somit wie bei der Synthese des Ioeunicellans **198** durch 1,4-Addition am α,β -ungesättigten Keton, jedoch in diesem Fall reagierte γ -Position des Allylphosphats (Schema 59).



Schema 59: Zyklisierung zum Bizyklus **211**.

In Abb. 32 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Bizyklus **211** abgebildet. Darin ist das Aufspaltungsmuster der umgelagerten und jetzt endständigen, monosubstituierten Doppelbindung (5.09 und 6.53 ppm) deutlich zu erkennen.

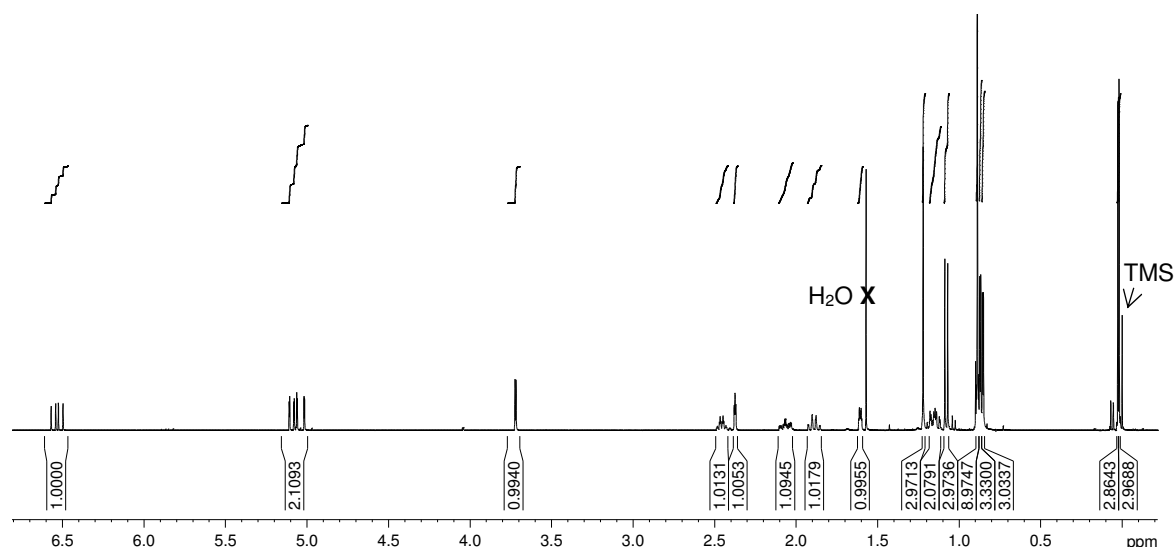


Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Bicyklus **211**.

Die Stereochemie von **211** konnte durch Auswertung der NOESY-Korrelationen aufgeklärt werden. In Abb. 33 sind einige wichtige Korrelationen, die zur Aufklärung der Stereochemie beitrugen, markiert. Das neu entstandene Stereozentrum C3 konnte durch Korrelation 3 des Protons mit der Methylgruppe an C5, sowie mit dem Carbinol-Proton (Korrelation 2) bestimmt werden. Die *endo*-Stellung der Vinylgruppe konnte durch die Korrelationen 4 und 5 bestätigt werden.

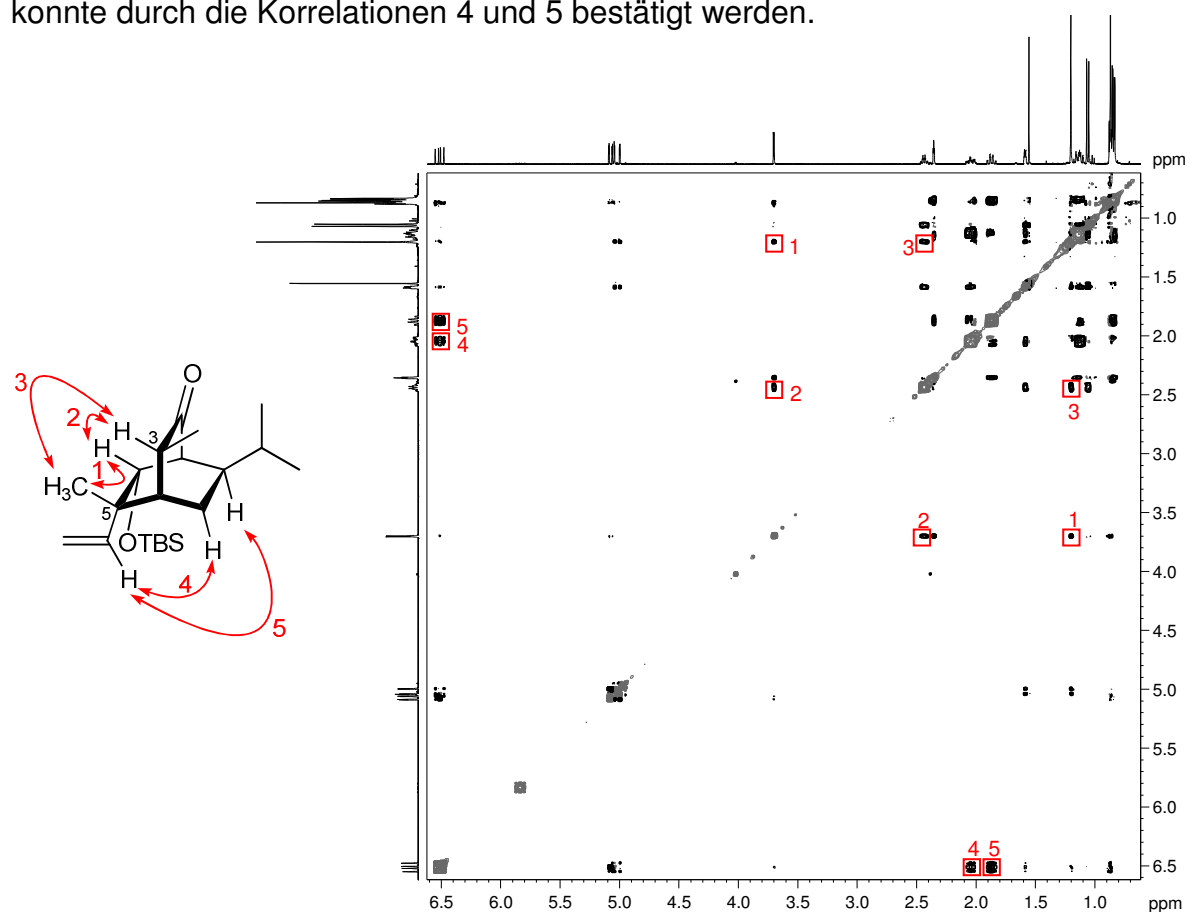


Abb. 33: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Bicyklus **211**.

Die Struktur des Bizyklus **211** konnte zudem qualitativ mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 34).

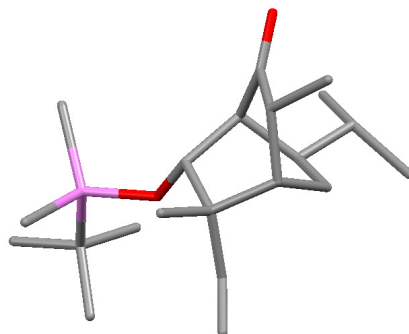
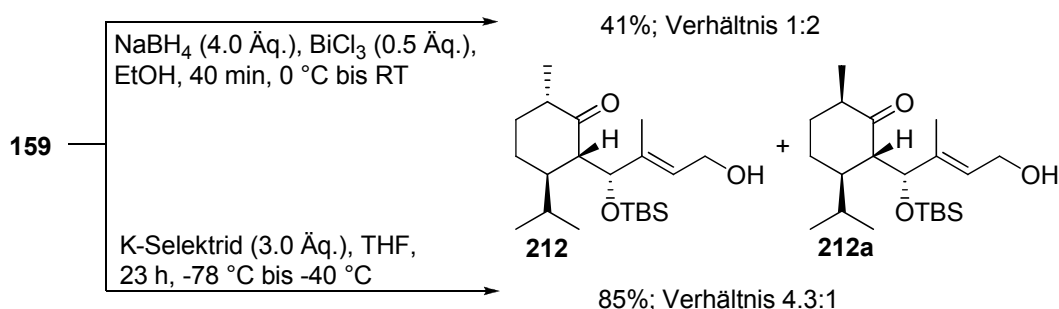


Abb. 34: Strukturbild von **211** aus der Röntgenstrukturanalyse (Mercury-Plot).

3.3.2 Reduktion der α,β -ungesättigten Doppelbindung und Versuch der Zyklisierung

Da bei der Zyklisierung von **210** die 1,4-Addition am α,β -ungesättigten Keton erfolgte, wurde die Ringdoppelbindung hydriert, um eventuell die Zyklisierung direkt am Keton zu erreichen. Für die Reduktion von **159** wurde anfangs das $\text{NaBH}_4/\text{BiCl}_3$ -Systems verwendet, jedoch konnten hier die beiden trennbaren Diastereomere **212** und **212a** (Verhältnis 1:2) in einer Ausbeute von nur 41% synthetisiert werden.^[108] Beim Einsatz von K-Selektrid konnte eine Ausbeute von 85% und eine Verhältnis von 4.3:1 erreicht werden. Diastereomere **212** konnte in diesem Fall als Hauptprodukt isoliert werden (Schema 60). Weitere Versuche der Reduktion von **159** mit K-Selektrid führten zu verschiedenen Verhältnissen der beiden Diastereomere **212** und **212a** (z.B. 3:2). Der Grund dafür ist vermutlich die Epimerisierung durch Enolisierung unter basischen Bedingungen bei der Aufarbeitung mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (vgl. Kapitel III.1.1).



Schema 60: Reduktion der Ringdoppelbindung von **159**.

Die Stereochemie des Hauptprodukts **212a** der $\text{NaBH}_4/\text{BiCl}_3$ -Reduktion konnte mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Dementsprechend konnte die Konfiguration von Diastereomer **212** als *S* am neu geschaffenen Stereozentrum abgeleitet werden.

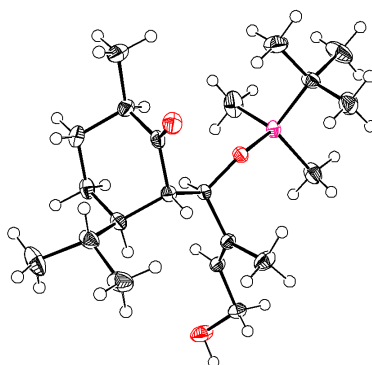
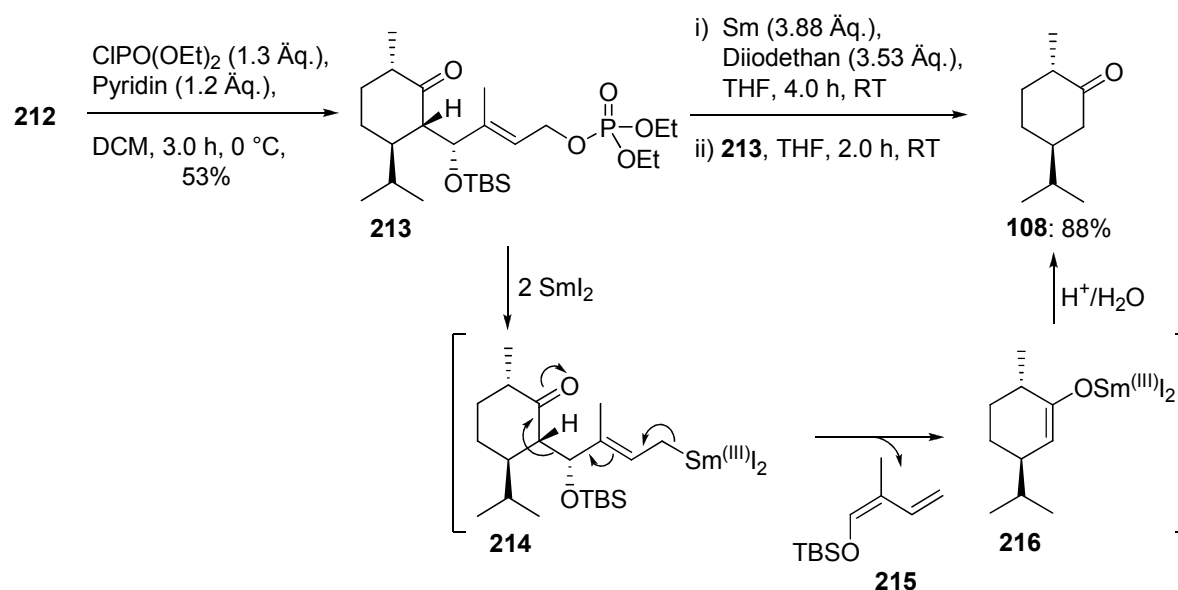


Abb. 35: ORTEP-Darstellung von Diastereomer **212a**.

Aus dem Alkohol **212** wurde das Phosphat **213** synthetisiert und anschließend mit SmI_2 umgesetzt, wobei als einziges Produkt Tetrahydrocarvon **108** isoliert werden konnte. Silylether werden häufig als stabile Schutzgruppen in Reaktionen mit SmI_2 eingesetzt.^[109] Anstelle einer Desilylierung und anschließender Retro-Aldol-Reaktion kam es wahrscheinlich nach Bildung der Organosamarium-Verbindung **214** zur konjugierten Spaltung des Sesquiterpens. Dabei bildete sich vermutlich das Samarium-Enolat **216** sowie das konjugierte Dien **215**, welches jedoch nicht isoliert werden konnte. Nach wässriger Aufarbeitung konnte Tetrahydrocarvon **108** in großer Ausbeute isoliert werden (Schema 61).



Schema 61: Synthese des Phosphats **213** und Reaktion mit SmI_2 .

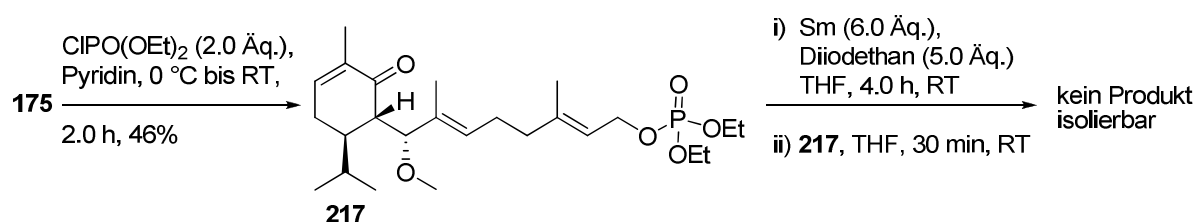
Bei der SmI_2 -vermittelten Zyklisierung des α,β -ungesättigten Phosphats **210** könnte diese Spaltung eine mögliche Konkurrenzreaktion zur Bildung des Bizyklus **211** sein, wodurch dessen schlechte Ausbeute von 12% erklärt werden könnte. Zudem könnte

[109] K. C. Nicolaou, S. P. Ellery, J. S. Chen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7276-7301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7140-7165.

durch diese Beobachtung darauf geschlossen werden, dass sich die Organosamarium-Spezies bei diesen intramolekularen Reaktionen bildet.

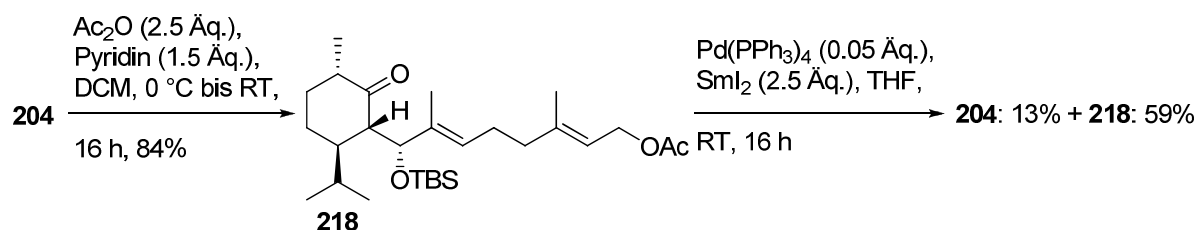
3.4 Weitere Zyklisierungsversuche

Der Versuch der SmI_2 -vermittelten Zyklisierung wurde auch mit der methylierten Verbindung **175** durchgeführt (Kapitel III.2.3.3). Erst wurde Phosphat **217** synthetisiert und mit SmI_2 umgesetzt. Schon im Dünnschichtchromatogramm konnte eine große Anzahl an Produkten detektiert werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte kein Produkt isoliert werden (Schema 62). Die Synthese der methylierten Verbindung **175** wurde nicht weiterverfolgt, da sich diese durch die schlechten Ausbeuten als sehr ineffizient erwies.



Schema 62: Versuchte Zyklisierung von **217**.

Eine weitere Variante der SmI_2 -Reaktion wurde von Tabuchi et al. entwickelt. Sie verwenden ein System aus Pd(0)-SmI_2 , um Allylacetate und Ketone reaktiv zu koppeln. Sie beschreiben aber auch, dass α,β -ungesättigte Ketone nicht verwendbar sind.^[110] Deshalb wurde die mit $\text{NaBH}_4/\text{BiCl}_3$ hergestellte Verbindung **204** zu **218** acetyliert und mit $\text{Pd(PPh}_3)_4$ und SmI_2 umgesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit konnte neben 59% Edukt **218** nur die deacetylierte Verbindung **204** in 13% Ausbeute erhalten werden (Schema 63).

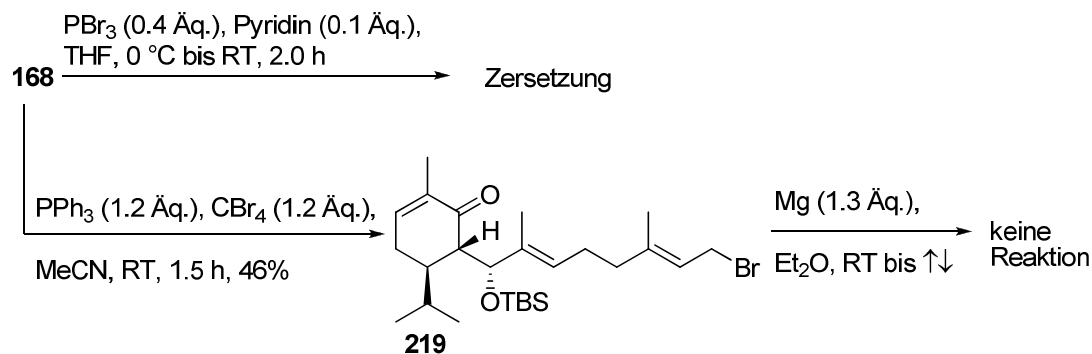


Schema 63: Versuch der Zyklisierung mit Pd(0)-SmI_2 .

Eine weitere Reaktion mit der eine Zyklisierung erreicht werden könnte, ist die Grignard-Reaktion. Dazu musste Allylbromid **219** synthetisiert werden. Die Reaktion mit PBr_3 in THF mit Pyridin führte zur Zersetzung von **168**. Mit Hilfe der Appel-Reaktion konnte Bromid **219** in 46% Ausbeute synthetisiert werden.^[98] Eine anschließende Umsetzung mit metallischem Magnesium scheiterte daran, dass die

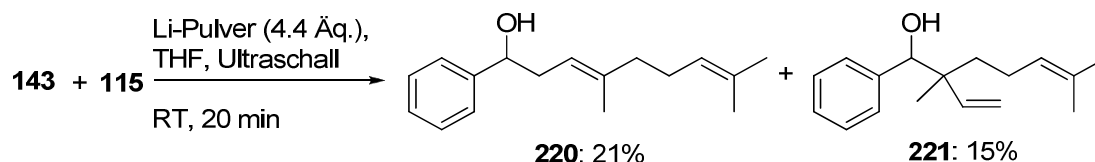
[110] T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1195-1196.

Reaktion sowohl in Et₂O als auch in THF nicht startete und sich die Grignard-Verbindung nicht bildete. Auch Aktivierung des Magnesiums mit Iod oder 1,2-Dibromethan oder Erhitzen des Reaktionsgemisches bis zum Siedepunkt führte zu keiner Reaktion und es konnte nur das Bromid **219** zurückgewonnen werden (Schema 64).



Schema 64: Synthese des Bromids **219** und Versuch einer Grignard-Reaktion.

Araki et al. beschreiben Li-vermittelte Allylierungen von Carbonylverbindungen mit Allylphosphaten, welche im Ultraschallbad durchgeführt werden und innerhalb weniger Minuten beendet sind. Bei Verwendung von α,β -ungesättigte Ketonen erfolgte die Allylierung am Keton.^[111] Als Beispielreaktion wurde die Reaktion von Geranylphosphat **115** mit Benzaldehyd (**143**) gewählt. Es konnten die beiden Isomere **220** und **221** isoliert werden. Leider konnte die Ausbeute von 84% von Araki et al. nicht reproduziert werden (Schema 65).



Schema 65: Beispielreaktion für die Li-vermittelte Allylierung.

Die Li-vermittelte Reaktion wurde auch als Alternative für die Zyklisierung versucht, wobei sich jedoch das Edukt **194** als unreaktiv erwies, sodass keine Reaktion beobachtet wurde.

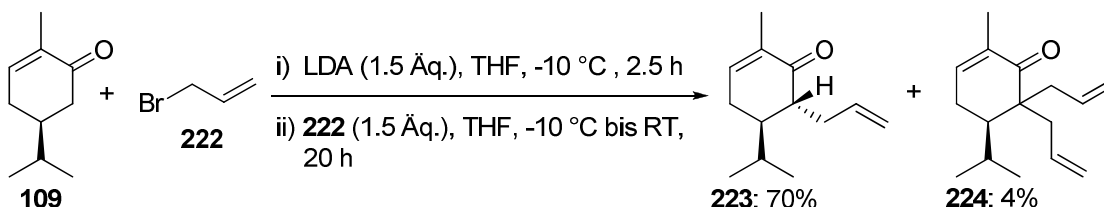
[111] S. Araki, Y. Butsugan, *Chem. Lett.* **1988**, 457-458.

4 Südroute: Synthese eines 9,10-*seco*-Eunicellans durch Allylierung und Versuche der Zyklisierung

Die Hydroxyalkylierung zum 9,10-*seco*-Eunicellan **141** erforderte in der weiteren Synthese die Schützung der sekundären Hydroxygruppe. Durch die Instabilität der hydroxyalkylierten Verbindungen konnte nur die TBS-Schutzgruppe in zufriedenstellender Ausbeute verwendet werden (Kapitel III.2.3.1). Eine Desoxygenierung von **141** führte nicht zum gewünschten Produkt (Kapitel III.2.3.5). Deshalb sollte versucht werden, Dihydrocarvon **109** zu allylieren.

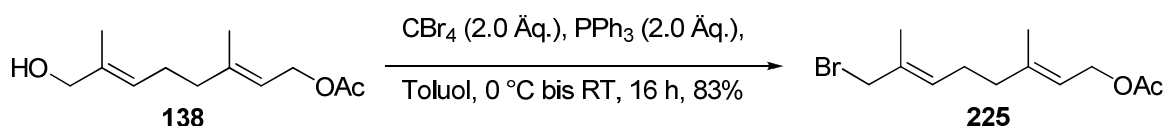
4.1 Allylierung von Dihydrocarvon **109**

Die Allylierung von Carvon (**18**) an C3 nach Deprotonierung mit LDA und anschließender Zugabe von Allylbromid (**222**) wurde in der Literatur schon häufiger beschrieben. Srikrishna et al. berichten hierbei von 5:1 bzw. 6:1-Mischungen des *trans*- und *cis*-Produkts.^[112] Als Musterreaktion wurde deshalb Dihydrocarvon **109** mit Allylbromid (**222**) umgesetzt. Nach 20 h Reaktionszeit konnte die *trans*-allylierte Verbindung **223** in 70% Ausbeute isoliert werden, aber keine *cis*-Verbindung. Zusätzlich konnte noch die diallylierte Verbindung **224** in 4% erhalten werden (Schema 66). Die Konfiguration an C3 der monoallylierten Verbindung **223** konnte durch NOESY-Korrelationen aufgeklärt werden.



Schema 66: Allylierung von Dihydrocarvon **109**.

Für die Synthese des 9,10-*seco*-Eunicellans sollte ein von Geraniol (**16**) abgeleitetes Bromid **225** verwendet werden. Der bei der allylischen SeO₂-Oxidation entstandene Alkohol **138** (Kapitel III.2.1) konnte in einer Appel-Reaktion zum gewünschten Bromid **225** in 83% Ausbeute umgesetzt werden (Schema 67).^[98,113]

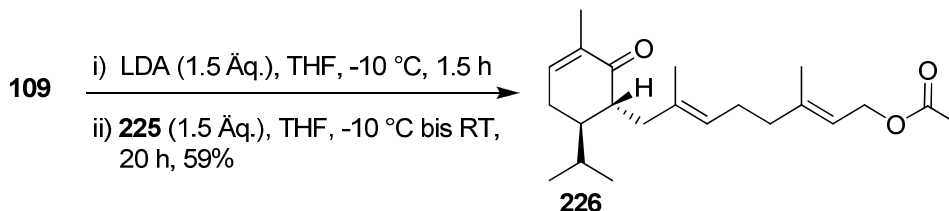


Schema 67: Synthese des Allylbromids **225**.

[112] a) A. Srikrishna, D. H. Dethe, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7817-7820. b) A. Srikrishna, V. H. Pardeshi, P. Thriveni, *Tetrahedron Assym.* **2008**, 19, 1392-1396. c) A. Srikrishna, W. H. Pardeshi, G. Satyanarayana, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 4087-4090. d) J.-P. Gesson, J.-C. Jacquesy, B. Renoux, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5853-5866.

[113] A. F. Barrero, M. M. Herrador, J. F. Quilez del Moral, P. Arteaga, J. F. Arteaga, M. Piedra, E. M. Sánchez, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2301-2304.

Anschließend wurde Bromid **225** in der Allylierung von **109** eingesetzt. Nach 20 h Reaktionszeit konnte Diterpen **226** in 59% Ausbeute erhalten werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zur Deacetylierung von **226**. Jedoch konnte dieses Produkt **234** nicht isoliert werden und weiter verwendet werden, da Eduktreste säulenchromatographisch nicht abtrennbar waren.



Schema 68: Allylierung mit Bromid **212**.

Die Stereochemie von **226** an C3 konnte durch NOESY-Experimente aufgeklärt werden. In Abb. 36 sind die entscheidenden Korrelationen farbig markiert. Die Korrelation 2 zeigt, dass die Allylierung *trans* zur Isopropylgruppe erfolgte. Der Rest an C3 steht, wie in den hydroxyalkylierten Produkten, axial. Dafür sprechen auch die Korrelation 4 und 3 zwischen 5-H_b und dem olefinischen Proton und der CH₂-Gruppe der Seitenkette.

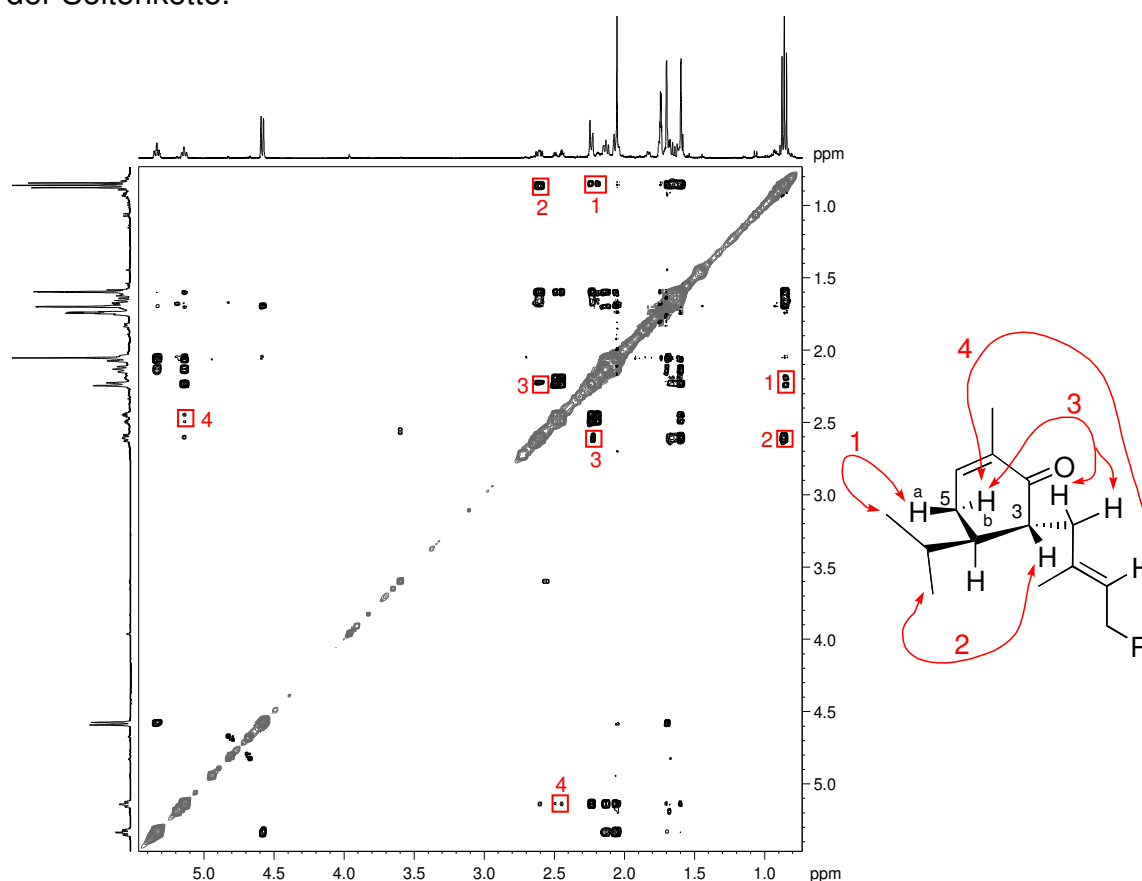
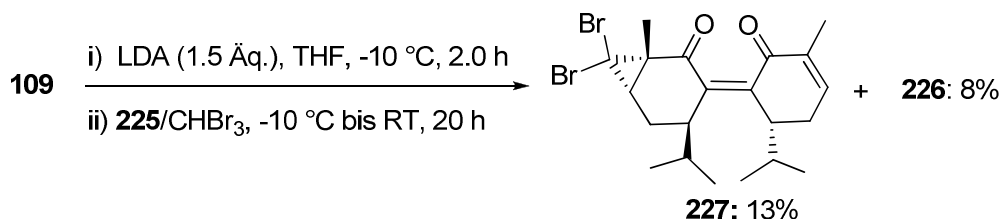


Abb. 36: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum von **226**.

Bei der Synthese des Bromids **225** unter Appel-Bedingungen entsteht CHBr_3 , welches unbedingt vor der Reaktion im Hochvakuum entfernt werden muss, da in

Anwesenheit von CHBr_3 mit LDA ein Dibromcarben entsteht, das mit der Doppelbindung des Dihydrocarvons reagiert. Bei einer Reaktion in Gegenwart von CHBr_3 entstand das gewünschte Diterpen **226** nur in 8% Ausbeute zusätzlich zu der cyclopropanierten, dimerisierten Verbindung **227** (Schema 69).



Schema 69: Versuch der Allylierung in Anwesenheit von CHBr_3 .

Die Struktur von **227** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Darin ist zu erkennen, dass die Reste der tetrasubstituierten Doppelbindung, leicht zueinander verdreht sind und nicht in einer Ebene angeordnet sind (Abb. 37). Die Abweichungen der Torsionswinkel an der Doppelbindung von den idealen 0° bzw. 180° liegen zwischen 6° und 15° . Der Abstand der beiden Kohlenstoffatome an der Doppelbindung entspricht mit 1.347 \AA dem normalen C-C-Doppelbindungsabstand (siehe Kristallographischer Anhang V.9).

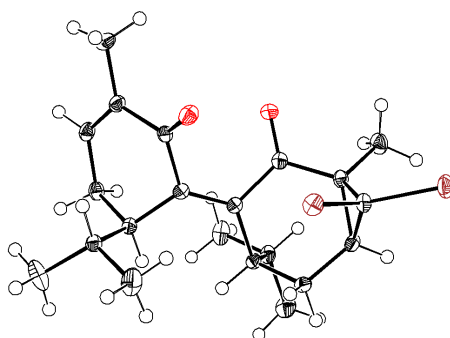
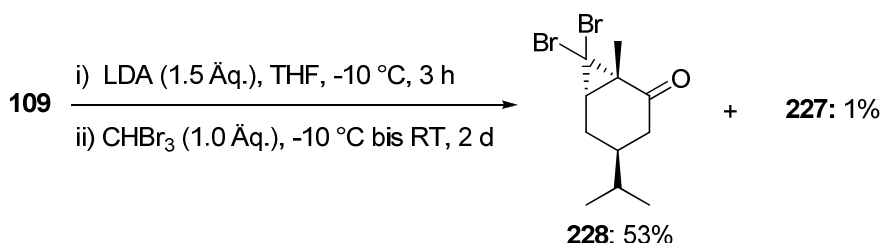


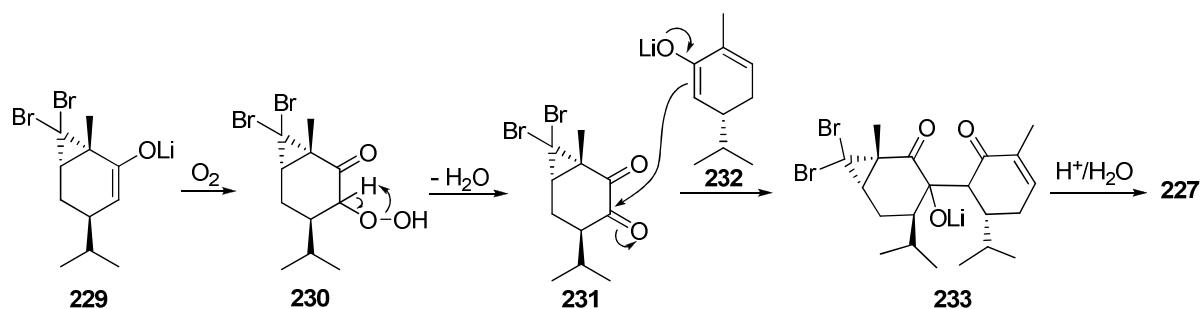
Abb. 37: ORTEP-Darstellung von **227**.

In einer weiteren Reaktion wurde versucht, Dimer **227** selektiv zu synthetisieren. Dazu wurde **109** mit LDA umgesetzt und äquimolar CHBr_3 zugesetzt. Dimer **227** konnte aber nur in 1% isoliert werden, Hauptprodukt war die cyclopropanierte Verbindung **228** (Schema 70). Auch bei Zugabe von CHBr_3 im Unterschuss konnte Dimer **227** nicht selektiv hergestellt werden.



Schema 70: Reaktion von Dihydrocarvon **109** mit LDA und CHBr_3 .

Mechanistisch könnte die Entstehung von **227**, für die es in der Literatur keine Beispiele gibt, folgendermaßen erklärt werden. Als erster Schritt erfolgt die Cyclopropanierung von **109**, mit anschließender Deprotonierung zum Enolat **229**. Da dieses nicht konjugierte Enolat **229** vermutlich leichter oxidierbar ist als **232**, kann es mit Luftsauerstoff zum Diketon **231** oxidiert werden. Nishinaga et al. erhielten ähnliche Diketone aus Hydroperoxiden.^[114] Ein Hydroperoxid **230** könnte hier auch eine denkbare Zwischenstufe bei der Entstehung von **231** sein.^[116] **231** wird anschließend vom Lithium-Enolat **232** nukleophil angegriffen und bildet **233**, welches in der wässrigen Aufarbeitung protoniert wird und darauf Wasser eliminiert. Die Eliminierung wird durch die Bildung des konjugierten Systems begünstigt (Schema 71). Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass ein radikalischer Mechanismus für die Bildung von **227** verantwortlich ist. Jahn et al. beschreiben die radikalische Dimerisierung von Enolaten, die mit beispielsweise CuCl_2 oxidiert wurden.^[115] Jedoch bleibt dabei die Frage offen, welche Rolle die cyclopropanierte Doppelbindung im Falle einer radikalischen Dimerisierung spielen könnte. Da Dimer **227** ein Nebenprodukt war, welches nur bei Verunreinigung mit CHBr_3 beobachtet wurde und das nicht selektiv hergestellt werden konnte, wurde dessen Bildung nicht weiter untersucht.



Schema 71: Mögliche Mechanismen der Bildung von **227**.

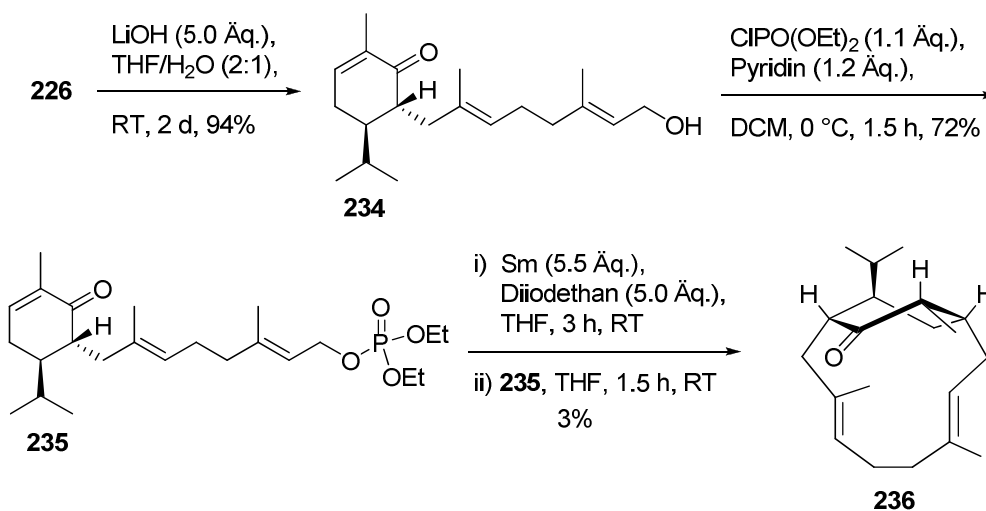
4.2 Zyklisierung des durch Allylierung hergestellten 9,10-*seco*-Eunicellans **226**

Für die Sml_2 -vermittelte Zyklisierung musste das entsprechende Phosphat **235** synthetisiert werden. Dazu wurde Ester **226** deacetyliert und der primäre Alkohol **234** mit $\text{ClPO}(\text{OEt})_2$ in Pyridin umgesetzt. Nach der Reaktion mit in situ hergestelltem Sml_2 konnten mittels Dünnschichtchromatogramm eine große Zahl an Produkten detektiert werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte aber nur ein Produkt in ausreichender Menge und Reinheit erhalten werden. Durch Auswertung der 2D-NMR-Experimente konnte eine Zyklisierung zum Bizyklus **236** bestätigt werden (Schema 72). **236** zeigt vergleichbare NOESY-Korrelationen wie

[114] A. Nishinaga, K. Nishizawa, H. Tomita, T. Matsuura, *Synthesis* **1977**, 270-273.

[115] U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3333-3355.

Bizyklus **198** der Hydroxyalkylierung (Kapitel III.3.1).



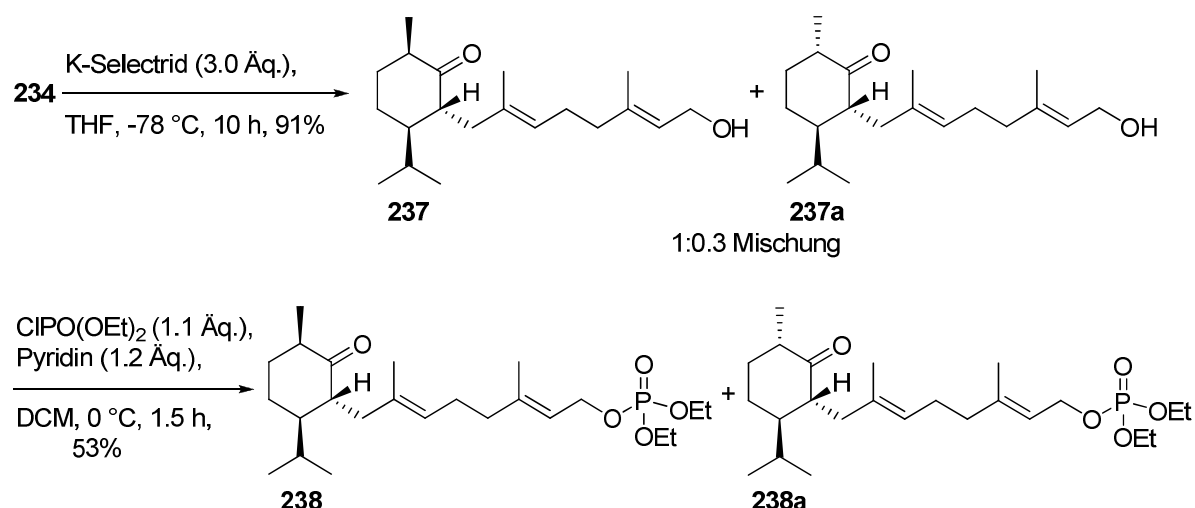
Schema 72: Synthese des Bizyklus **236**.

Diese schlechte Ausbeute an Bizyklus **236** könnte darauf hindeuten, dass die OTBS-Gruppe bei der Zyklisierung von **194** eine wichtige Rolle spielen könnte (Kapitel III.3.1).^[104]

Leider konnte auch bei Wiederholung der SmI_2 -Reaktion keine bessere Ausbeute von Bizyklus **236** erhalten werden. Zudem konnten auch keine weiteren Produkte isoliert werden.

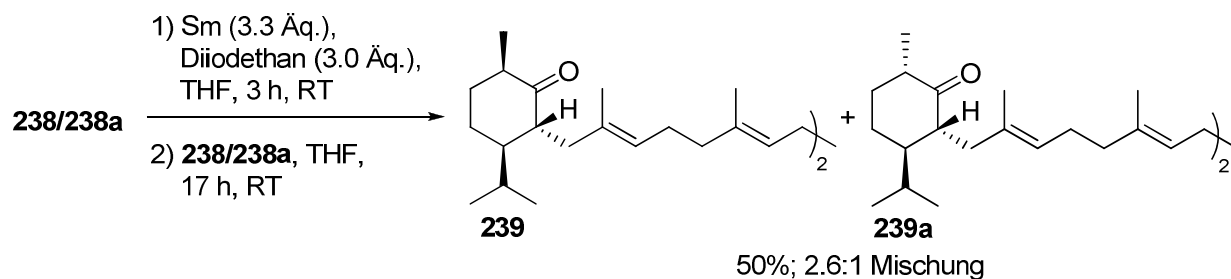
4.3 Reduktion der α,β -ungesättigten Doppelbindung und Versuch der Zyklisierung

Für weitere Zyklisierungsversuche wurde die α,β -ungesättigte Doppelbindung von **234** mit K-Selektrid bei -78 °C in 91% Ausbeute reduziert. Es wurde eine untrennbare Mischung der beiden Diastereomere **237** und **237a** im Verhältnis von 1:0.3 erhalten. Diese Mischung wurde für die weiteren Versuche verwendet. Anschließend wurde das Phosphatgemisch **238/238a** in 53% Ausbeute synthetisiert (Schema 73).



Schema 73: Reduktion von **234** und Synthese des Phosphats.

In der folgenden SmI_2 -vermittelten Reaktion wurde das Diastereomerengemisch verwendet. Ähnlich dem ungesättigten Fall konnte wiederum eine Vielzahl an Produkten durch Dünnschichtchromatographie detektiert werden. Die einzigen Produkte, die aufgeklärt werden konnten waren die beiden Dimere **239** und **239a**, die als Mischung im Verhältnis 2.6:1 isoliert wurden (Schema 74). Beide wurden als Homodimere identifiziert, da sie jeweils im ^{13}C -NMR-Spektrum nur 20 statt 40 Signale zeigten.



Schema 74: Versuch der Zyklisierung des Diastereomerengemischs **238/238a**.

Somit konnte auch ohne die voluminöse TBS-Schutzgruppe keine Zyklisierung am Keton zum Eunicellan erreicht werden.

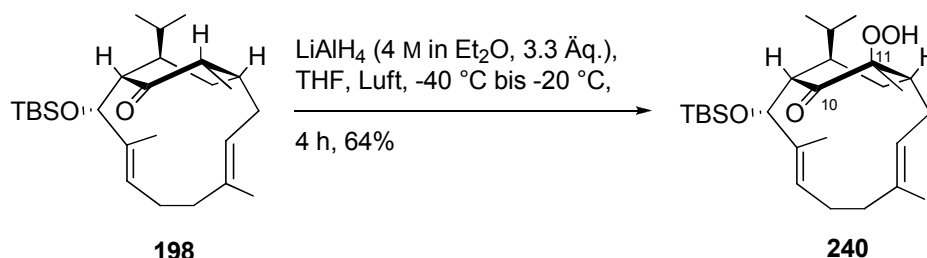
5 Spaltung des Isoleunicellans – Synthese von Carboxy-Cubiten 256

Das synthetisierte Isoleunicellan **198** (Kapitel III.3.1) kann als ein irreguläres diterpenoides Gerüst gesehen werden, welches bislang in keinem Naturstoff vorkommt und sich durch eine falsch geknüpfte Bindung vom Eunicellan (**24**) unterscheidet. Deshalb könnten Versuche der Umlagerung des Isoleunicellans **198** sehr interessant sein. Als erster Schritt dazu sollte das Keton zum Alkohol reduziert werden, um daraus durch Derivatisierung eine gute Abgangsgruppe zu erhalten, was der Ausgangspunkt für Umlagerungen sein könnte.

5.1 Versuche der Reduktion des Ketons

5.1.1 Reaktion mit LiAlH_4 – Synthese des Hydroperoxids **240**

Beim Versuch der Reduktion des Bizyklus **198** mit NaBH_4 in EtOH bei Raumtemperatur und unter Rückfluss konnte nur Edukt **198** zurückgewonnen werden. Wurde stattdessen LiAlH_4 (4 M in Et_2O) in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Anwesenheit von Luftsauerstoff verwendet, so konnte eine Reaktion beobachtet werden. Diese Reaktion erfolgte sowohl bei der Verwendung von LiAlH_4 in Et_2O sowie von pulverförmigen LiAlH_4 . Die isolierte Verbindung konnte als Hydroperoxid **240** durch Auswertung der 1D- und 2D-NMR-Daten und des ESI-Massenspektrums identifiziert werden (Schema 75).



Schema 75: Synthese des Hydroperoxids **240**.

Das Signal bei 209.1 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum von **240** zeigt, dass das Keton nicht reduziert wurde. Dagegen wurde ein quartäres C-Atom bei 87.7 ppm gefunden, das dem C-Atom, an das das Hydroperoxid gebunden ist, zugeordnet werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt diese Verbindung ein Singulett bei 7.48 ppm, das dem Proton des Hydroperoxids entspricht (Abb. 38).

Das ESI-Massenspektrum zeigte für **240** eine um 32 höhere Masse im Vergleich zum Edukt **198**, was dem Einbau von O_2 entspricht.

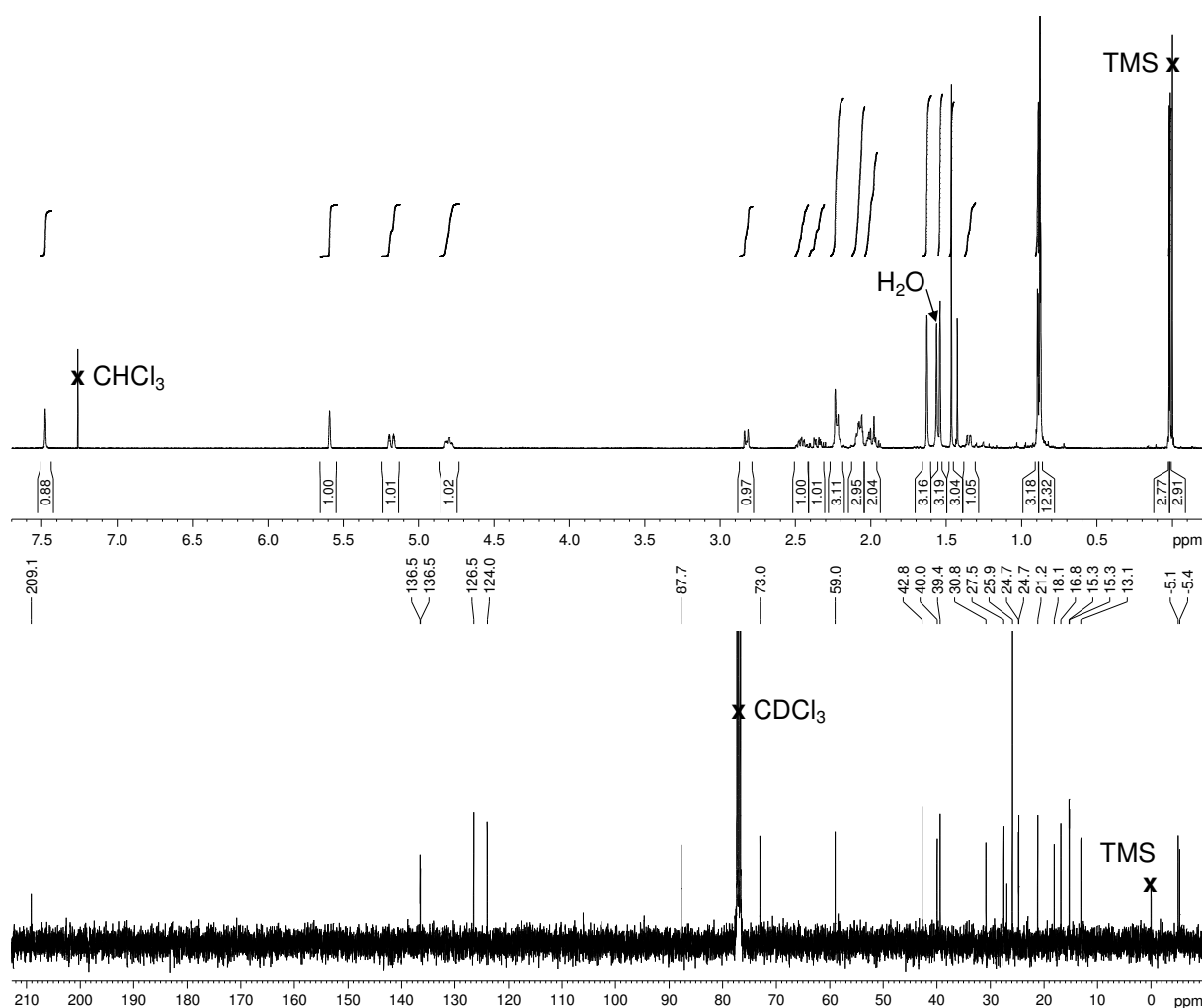


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) und ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) von Hydroperoxid **240**.

Die Synthese eines Hydroperoxids mit LiAlH_4 und Sauerstoff wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. In den berichteten Synthesen werden Enolate hergestellt, die dann durch Reaktion mit Sauerstoff Hydroperoxide bilden: Reißig et al. synthetisierten das Lithiumenolat durch Deprotonierung mit LDA bei -78°C , Bull et al. dagegen verwendeten als Base LiHMDS .^[116,117] Gardner et al. und Takahashi et al. reduzierten die durch Deprotonierung mit NaOtBu und Reaktion mit Sauerstoff gebildeten Hydroperoxide in situ durch die Verwendung $\text{P}(\text{OEt})_3$.^[118,119] Unter Verwendung verschiedener Natrium-Alkoholate erreichten Bailey et al. die Bildung von Hydroperoxiden an Steroiden.^[120] Da die α -Hydroperoxid-Synthesen von Enolaten ausgehen, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich in der Synthese von **240**

[116] H.-U. Reißig, F. A. Khan, R. Czerwonka, C. U. Dinesh, A. L. Shaikh, R. Zimmer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4419-4428.

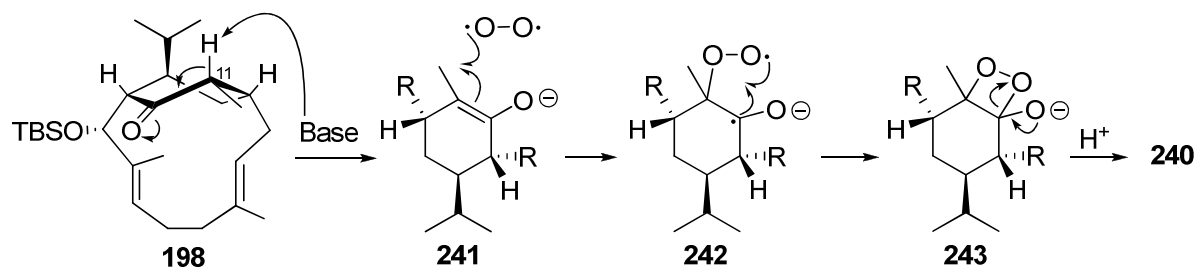
[117] S. D. Bull, S. G. Davies, A. C. Garner, M. D. O'Shea, E. D. Savory, E. J. Snow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2442-2448.

[118] J. N. Gardner, F. E. Carlon, O. Gnoj, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3294-3297.

[119] S. Takahashi, T. Oritani, K. Yamashita, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7081-7088.

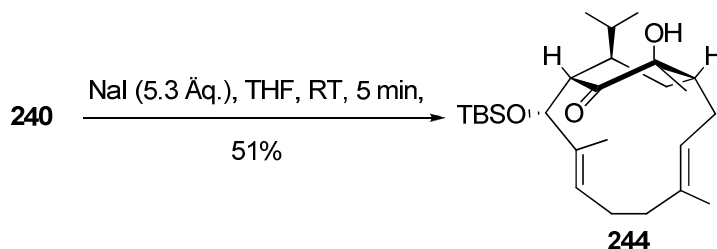
[120] E. J. Bailey, D. H. Barton, J. Elks, J. F. Templeton, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1578-1591.

mit LiAlH_4 auch ein Enolat bildet. Die Abstraktion des axial stehenden und leicht zugänglichen Protons an C11,^[121] vermutlich durch ein Hydrid als Base, ist vermutlich einfacher als die Hydridübertragung auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom. Der Angriff eines Hydrids bei der LiAlH_4 -Reduktion erfolgt in der Regel aus axialer Richtung und diese ist in **198** durch die achtlgliedrige Brücke blockiert.^[121,122] Anstelle der Reduktion des Ketons bildete sich wahrscheinlich ein Enolat **241**, welches dann mit dem anwesenden Sauerstoff reagierte. Die Bildung des Hydroperoxids **240** könnte dann über ein Dioxetan **243** laufen, welches sich durch Rückbildung des Ketons öffnet und nach Protonierung **240** ergibt (Schema 76).



Schema 76: Möglicher Mechanismus der Bildung des Hydroperoxids **240**.

Einen weiteren Beweis für die Entstehung des Hydroperoxids **240** lieferte die Behandlung mit NaI . Bei Zugabe von NaI zu einer Lösung von **240** in THF zeigte eine sofortige Gelbfärbung die Bildung von Iod an. Das Hydroperoxid **240** wurde durch das Iodid zum Alkohol **244** reduziert (Schema 77).^[116]



Schema 77: Reduktion des Hydroperoxids **240** mit NaI .

Im ^1H -NMR-Spektrum von **244** verschwindet das Signal bei 7.48 ppm. Dafür erscheint ein Singulett bei 1.62 ppm, was einer normalen Verschiebung für eine Hydroxygruppe entspricht. Das quartäre C-Atom bei 87.8 ppm verschiebt sich nach 76.2 ppm. Diese deutliche Hochfeldverschiebung lässt sich mit der Reduktion zum Alkohol erklären. Eine ähnliche Verschiebung beschreiben auch Reißig et al. bei der Reduktion eines Hydroperoxids mit NaI .^[116]

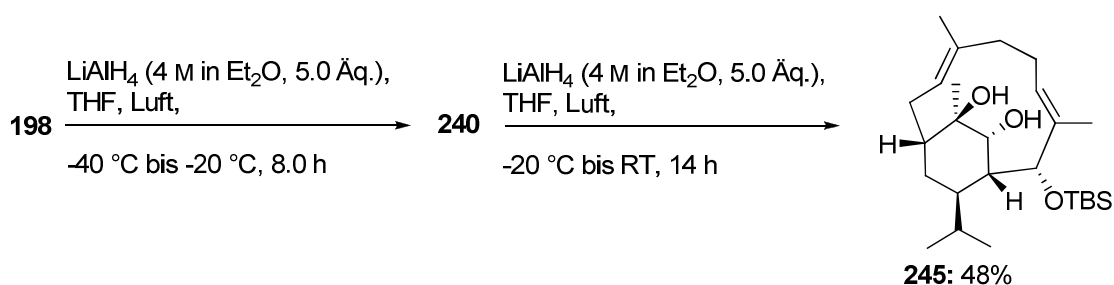
Die Reaktion zum Hydroperoxid **240** durch Verwendung von LiAlH_4 als Base erwies sich jedoch als schwer kontrollierbar. Die Synthese musste bei einer Temperatur von

[121] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, **2004**.

[122] a) T. Ohwada, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1337-1375. b) E. L. Eliel, Y. Senda, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2411-2428.

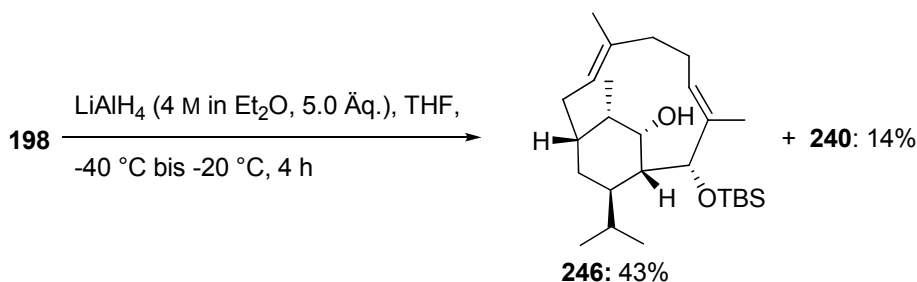
-40 °C bis -20 °C erfolgen. Wurde die Reaktion zu lange gerührt oder während der Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, so konnte fast nur das Diol **245** isoliert werden (Schema 78). Da nur das doppelt reduzierte Diol **245** und kein einfach reduziertes Zwischenprodukt isoliert werden konnte, lässt sich darauf schließen, dass die Reduktion des Hydroperoxids und des Ketons gleichzeitig erfolgte.^[123]

Mittels Dünnschichtchromatographie konnte immer erst die Bildung des Hydroperoxids **240** und anschließend die doppelte Reduktion beobachtet werden. Die Synthese des Hydroperoxids **240** konnte auch nur in Reaktionen mit 10-20 mg Edukt **198** gut gehandhabt werden, da in größerer Menge die Reaktion oft nicht am Hydroperoxid **240** gestoppt werden konnte und dann nur Mischungen von Edukt **198**, Diol **245** und Hydroperoxid **240** isoliert werden konnten. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Prozesse (Hydroperoxidbildung und Reduktion zum Diol), ungefähr gleich groß sind und dass, sobald die Konzentration an Hydroperoxid **240** groß genug ist, die Reduktion zum Diol **245** einsetzt. Deshalb musste die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert werden und sobald neben dem Hydroperoxid **240** das polare Diol **245** zu sehen war, aufgearbeitet werden.



Schema 78: Doppelte Reduktion des Hydroperoxids **240** zum Diol **245**.

Wurde die Reaktion unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, so konnte die reduzierte Verbindung **246** in 43% Ausbeute zusammen mit Hydroperoxid **240** in 14% Ausbeute isoliert werden (Schema 79). Trotz Entgasen des Lösungsmittels und Arbeiten unter Argonatmosphäre konnte ein vollständiger Luftausschluss bei dieser Reaktion nicht erreicht werden.

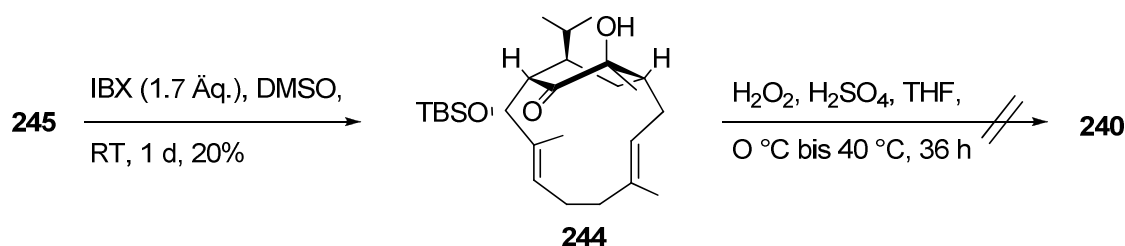


Schema 79: Reduktion zum Alkohol **246**.

[123] M. Campagnole, M.-J. Bourgeois, E. Montaudon, *Tetrahedron* **2002**, 58, 1165-1171.

Versuche der Synthese des Hydroperoxids **240** mit LDA oder LiHMDS als Basen in Anwesenheit von Luftsauerstoff führten nicht zum Erfolg. Bei allen Reaktionen konnte nur das Edukt zurückgewonnen werden.

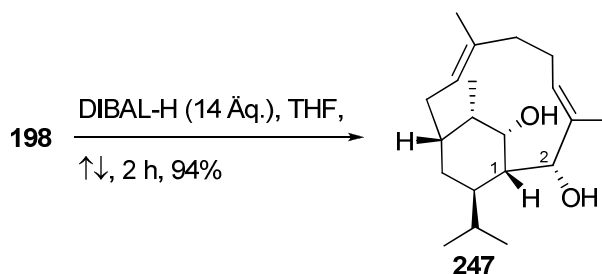
Durch Behandlung von tertiären Alkoholen mit H_2O_2 und konz. H_2SO_4 erhielten Driver et al. und Shao et al. die entsprechenden Hydroperoxide.^[124] Deshalb wurde versucht, das Hydroperoxid **240** ausgehend von Diol **245** herzustellen. Zuerst wurde aus Diol **245** durch Oxidation mit IBX das α -Hydroxyketon **244** synthetisiert. Leider konnte bei Behandlung von **244** mit H_2O_2 und konz. H_2SO_4 keine Reaktion beobachtet werden und nur Hydroxyketon **244** zurückgewonnen werden (Schema 80).



Schema 80: Versuch der Synthese von Hydroperoxid **240** aus Diol **245**.

5.1.2 Reduktion mit DIBAL-H

Da sich bei der Reaktion von Bicyklus **198** mit LiAlH_4 überwiegend das Hydroperoxid **240** bildete, wurde versucht das Keton mit DIBAL-H zu reduzieren.^[125] Erst nach Erhitzen für 2 h unter Rückfluss konnte das entschützte Diol **247** in 94% Ausbeute isoliert werden (Schema 81). Corey et al. verwendeten DIBAL-H zur Desilylierung von TBS-Ethern bei RT.^[126] Es kann vermutet werden, dass erst die Reduktion des Ketons erfolgte, bevor die Schutzgruppe abgespalten wurde, denn Desilylierung in Anwesenheit des Ketons hätte vermutlich zur Retro-Aldol-Reaktion und somit zur Spaltung des Bicyklus zwischen C1 und C2 geführt (vgl. Kapitel III.2.3.2).

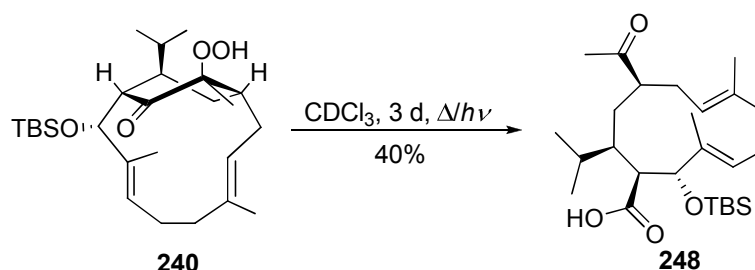


Schema 81: Reduktion mit DIBAL-H.

[124] a) T. G. Driver, J. R. Harris, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3836-3837. b) L. P. Shao, E. Gäfvert, U. Nilsson, A.-T. Karlberg, J. L. G. Nilsson, *Phytochemistry* **1995**, *38*, 853-857.
 [125] J. S. Cha, O. O. Kwon, J. M. Kim, S. D. Cho, *Synlett* **1997**, 1465-1466.
 [126] E. J. Corey, G. B. Jones, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1028-1029.

5.2 Hocksche Spaltung zum Dihydrocubiten-Derivat **248**

Das Hydroperoxid **240** erwies sich bei längerem Stehen in CDCl_3 bei Wärme bzw. Sonnenlicht als instabil. Bicyklus **240** zersetzte sich zur monozyklischen Säure **248** als Hauptprodukt (Schema 82). Da diese Reaktion in CDCl_3 beim Stehen im Sonnenlicht stattfand, wurde vermutet, dass diese Reaktion photochemisch ablaufen könnte. Versuche diese Spaltung gezielt durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm (Rayonet Photoreaktor) oder mit einer Mitteldruckquecksilberdampflampe (Maxima zwischen 250 und 600 nm) zu erreichen, führten zu einer weitestgehenden Zersetzung von **240** und einer Bildung von nur sehr geringen Mengen an **248**.



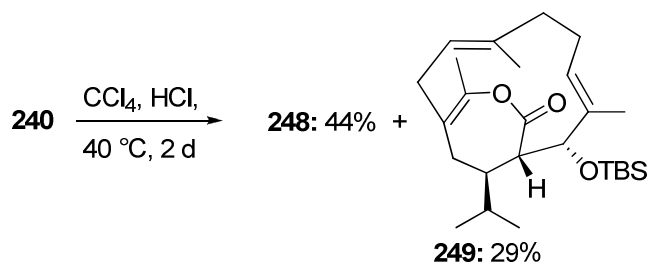
Schema 82: Spaltung des Bicyklus **240** in CDCl_3 .

Eine mögliche Reaktion, die nicht photochemisch abläuft und zur Bildung der Säure **248** führen könnte, ist die sogenannte Hocksche Spaltung. Diese Reaktion wurde erstmals 1944 von Hock und Lang beschrieben und wird heute in der großtechnischen Synthese von Phenol und Aceton aus Cumolhydroperoxid in konzentrierter Schwefelsäure verwendet.^[121,127] Auch in der Synthese komplexer Moleküle wird die Hocksche Spaltung eingesetzt. Die Spaltungen werden meist in CCl_4 mit etwas wässriger konzentrierter HCl oder in CDCl_3 durchgeführt.^[128,129] Da die Hocksche Spaltung auch in CDCl_3 durchführbar ist, kann darauf geschlossen werden, dass die in Schema 75 dargestellte Reaktion zur Säure **248** durch die Wärme der Sonnenstrahlung beschleunigt wurde und nicht photochemisch ablief. Eine erfolgreiche Spaltung konnte durch Rühren des Hydroperoxids **240** in CCl_4 mit etwas konz. HCl erreicht werden. Zusätzlich konnte noch Enol-Lacton **249** isoliert werden.

[127] H. Hock, S. Lang, *Chemische Berichte* **1944**, 77, 257-264.

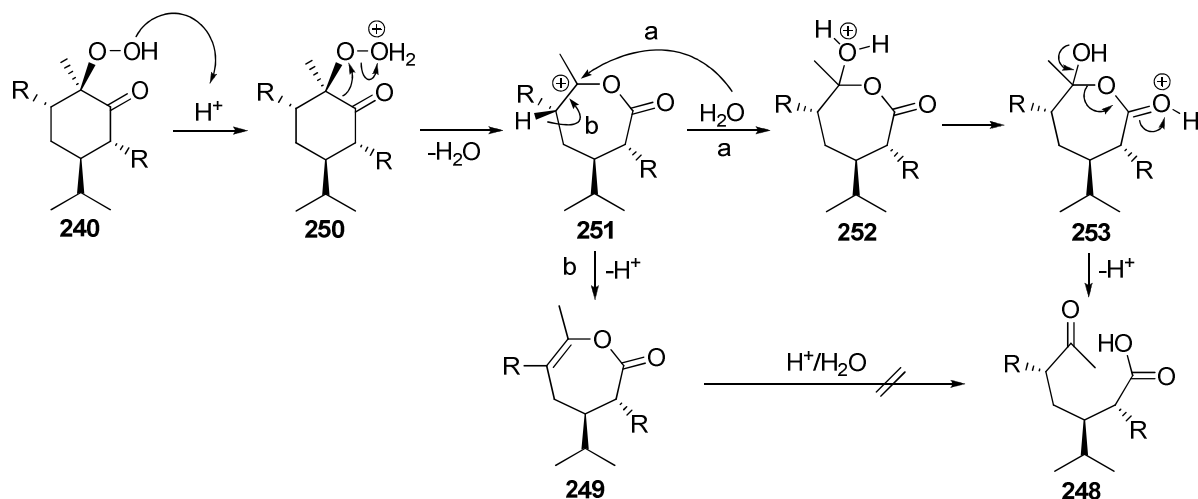
[128] a) L.-K. Sy, G. D. Brown, *Tetrahedron* **2002**, 58, 897-908. b) L.-K. Sy, G. D. Brown, *Tetrahedron* **2002**, 58, 909-923.

[129] a) Y.-Y. Chan, C. Zhu, H.-K. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5274-5275. b) Y.-Y. Chan, X. Li, C. Zhu, X. Liu, Y. Zhang, H.-K. Leung, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5497-5504.



Schema 83: Hocksche Spaltung zur Säure **248** und Lacton **249**.

Die Spaltung des Bizeklus **240** zwischen C10 und C11 könnte analog zum Mechanismus der Hockschen Synthese von Phenol folgendermaßen ablaufen: Nach Protonierung des Hydroperoxids **240** mit Säure spaltet sich Wasser ab und es kommt zur Acylgruppen-Wanderung zum Oxocarbenium-Ion **251**, an das Wasser angreifen kann (Weg a) und sich durch Ringöffnung die Säure **248** bildet. Alternativ kann **251** deprotoniert werden und es bildet sich das Enol-Lacton **249** (Weg b), welches nicht durch Reaktion in CCl_4 und konz. HCl mit Zusatz von Wasser zur Säure **248** umgesetzt werden konnte.



Schema 84: Möglicher Mechanismus der Hockschen Spaltung von **240** (R: C_8 -Kette).

Die Struktur des Makrozyklus **248** konnte mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann deutlich die Anwesenheit der Carbonsäure (180.5 ppm) und der Acetyl-Gruppe (211.6/28.8 ppm) erkannt werden (Abb. 39).

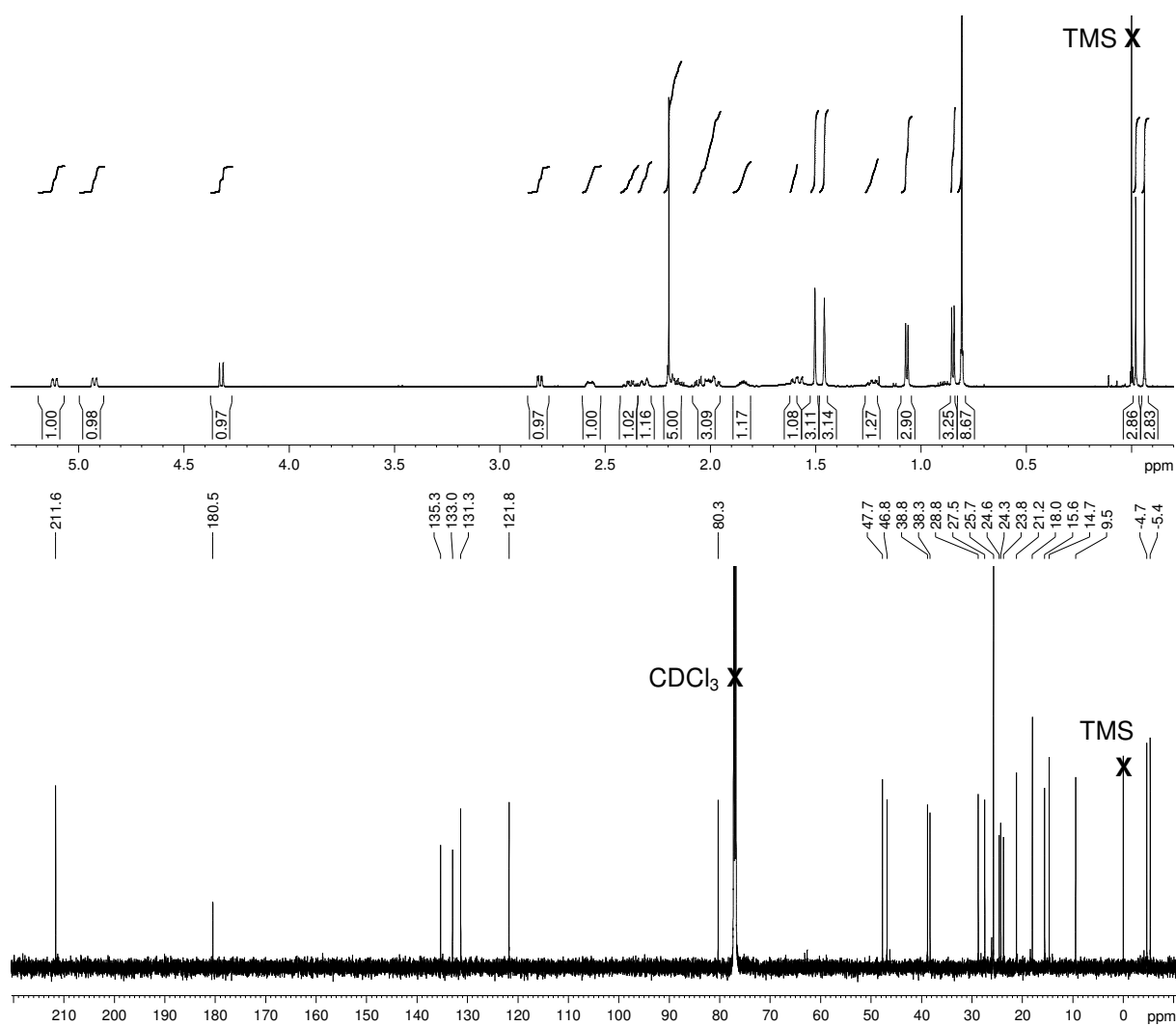


Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3) und ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Makrozyklus **248**.

Die Struktur der Säure **248** konnte durch Röntgenstrukturanalyse qualitativ bestätigt werden (Abb. 40). Darin ist die *cis*-Anordnung der Acetyl- und der Isopropylgruppe deutlich zu erkennen.

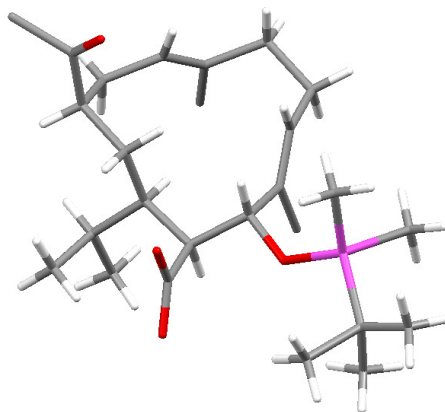
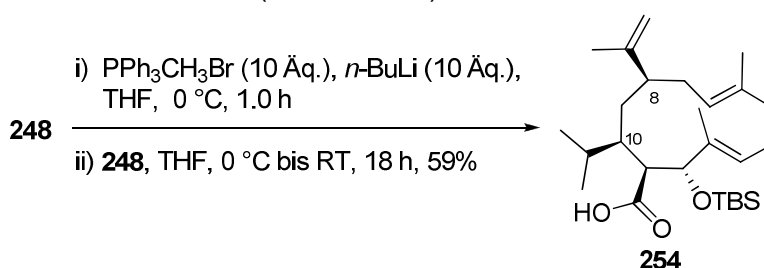


Abb. 40: Strukturbild des Makrozyklus **248** nach der Hockschen Spaltung (Mercury-Plot).

Durch die Hocksche Spaltung konnte eine Cubiten-artige Verbindung **248** erhalten werden. Dieses enthält zwar, die TBS-Schutzgruppe ausgenommen, 20 C-Atome aus der 10 + 10 – Strategie des Eunicellans, wobei sich jedoch ein C-Atom in Vergleich zum (+)-Cubiten (**84**) an der falschen Stelle befindet. Das C-Atom der Säure ist zuviel, und an C8 (Nummerierung von Cubitan) müsste anstelle der Acetylgruppe eine Isopropenylgruppe stehen. Um ein Dihydrocubiten zu erhalten, müsste zunächst die Umwandlung der Acetylgruppe in eine Isopropenylgruppe durch eine Wittig-Reaktion erfolgen. Die stereochemische Anordnung der Substituenten an C8 und C10 entspricht der absoluten Stereochemie von (+)-Cubiten (**84**).^[61]

5.3 Wittig-Reaktion zum Carboxy-Dihydrocubiten **254**

Lee et al. führten Wittig-Reaktionen an Molekülen durch, die freie Carbonsäuren und silylierte Hydroxygruppen aufwiesen.^[130,131] Bei Anwendung dieser Vorschrift auf den Makrozyklus **248** unter Verwendung von zehn Äquivalenten Methyltriphenylphosphoniumbromid und *n*-BuLi als Base konnte Carboxy-Dihydrocubiten **254** in 59% Ausbeute erhalten werden (Schema 85).



Schema 85: Wittig-Reaktion zum Carboxy-Dihydrocubiten **254**.

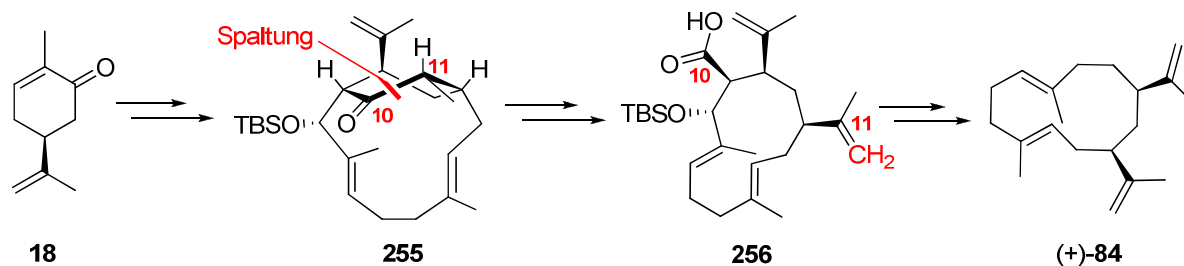
Da für die vollständige Synthese von (+)-Cubiten (**84**) eine Isopropenyl- anstatt der Isopropylgruppe an C10 nötig ist, und das nachträgliche Einführen der Doppelbindung schwierig ist, sollte diese von Anfang an im Molekül vorhanden sein.

[130] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87,1318-1330.

[131] E. E. Lee, T. Rovis, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1231-1234.

5.4 Enantioselective Synthese von Carboxy-Cubiten 256, einer Vorstufe von (+)-Cubiten (84)

Durch die Synthese des Carboxy-Dihydrocubitens **254** eröffnete sich ein Weg der stereoselektive Synthese des Naturstoffs (+)-Cubiten (**84**). Startpunkt der Synthese ist (S)-Carvon (**18**), welches nach Hydroxyalkylierung (Kapitel III.2.2) und Derivatisierung stereoselektiv zum Bicyklus **255** umgesetzt werden sollte. Anschließend könnte dieses Bicyclo[8.2.2]tetradecan-Gerüst analog zur Synthese des Carboxy-Dihydrocubitens **254** zwischen C10 und C11 (Nummerierung des Isoleucellans **198**) gespalten werden, um nach Einführung des fehlenden Kohlenstoffatoms (rot) eine Vorstufe des (+)-Cubitens (**84**), das sogenannte Carboxy-Cubiten **256**, enantioselektiv zu erhalten (Schema 86).

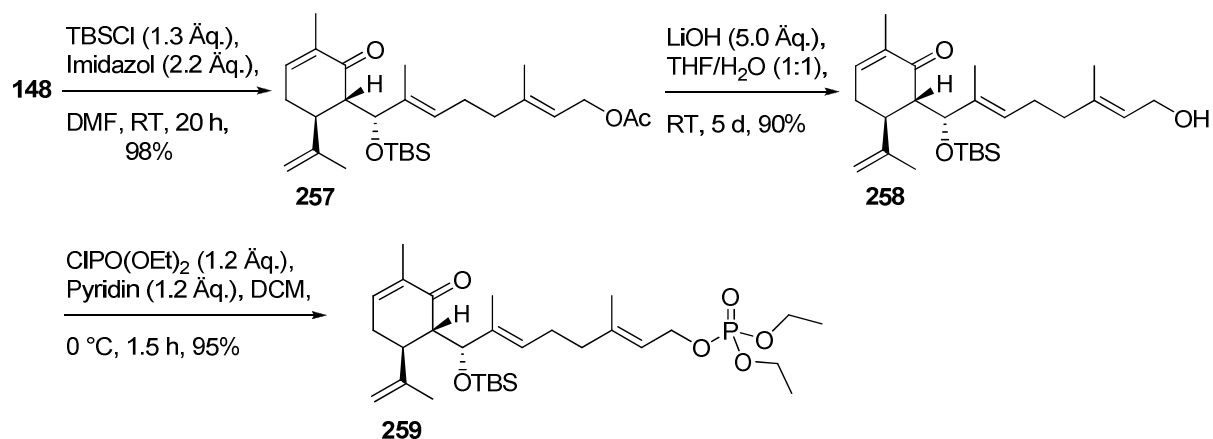


Schema 86: Synthesestrategie für die Synthese von (+)-Cubiten (**84**).

Die Strategie kann als sogenannte „bridge and cut“-Strategie angesehen werden, bei der erst verbrückt wird und anschließend an anderer Stelle wieder geschnitten wird.

5.4.1 Synthese der bizyklischen Vorstufe 255

Die in 85% Ausbeute aus (S)-Carvon (**18**) synthetisierte Verbindung **148** wurde zuerst mit TBSCl zum Silylether **257** umgesetzt und anschließend mit LiOH deacetyliert. Der entstandene Alkohol **258** wurde schließlich zum Phosphat **259** umgesetzt, welches ohne Aufreinigung als Rohprodukt in der weiteren Synthese eingesetzt wurde (Schema 87).



Schema 87: Synthese der offenkettigen Vorstufe **259**.

Das Phosphat **259** wurde anschließend in einer SmI_2 -vermittelten Zyklisierung bei 5-10 $^\circ\text{C}$ zum Bizyklus **255** in 56% Ausbeute umgesetzt. Für eine ansprechende Ausbeute wurden in diesem Fall jedoch fünf Äquivalente SmI_2 eingesetzt und das Phosphat wurde in hoher Verdünnung ($8.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in THF) langsam über 1.5 Stunden unter Kühlung zugetropft (Schema 88).



Schema 88: Zyklisierung des Phosphats **259** zum Bizyklus **255**.

Die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Bizyklus **255** zeigten vergleichbare Verschiebungen und Aufspaltungen wie die Signale des Ioeunicellans **198**. Die olefinischen Protonen an C4 (5.15 ppm) und C8 (4.65 ppm) sind auch dublettartig aufgespalten (Abb. 41). Die Aufklärung der Struktur erfolgte durch Auswertung der 2D-Experimente.

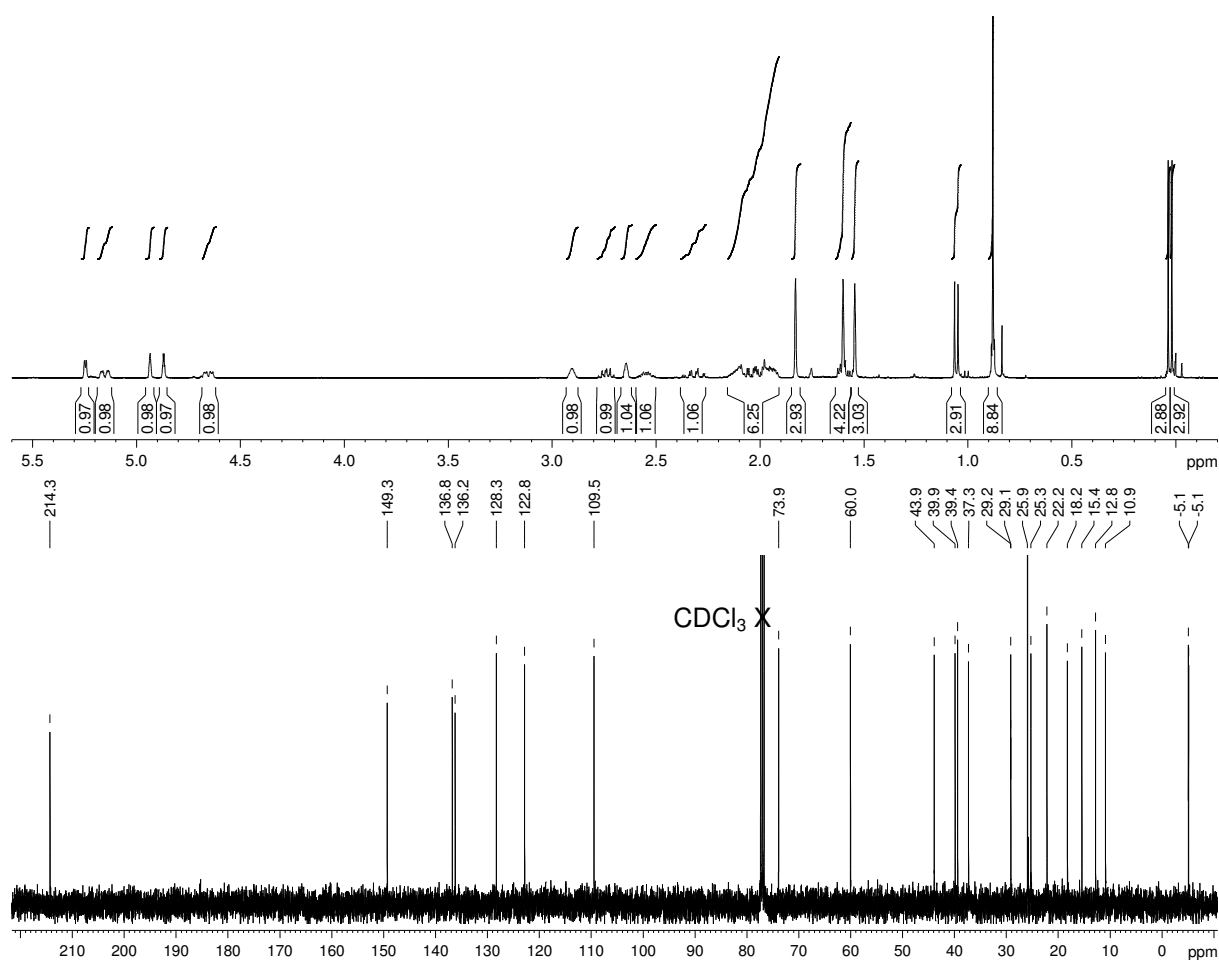


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) und ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) von Bicyclus 255.

Die Stereochemie konnte durch Auswertung des NOESY-Spektrums aufgeklärt werden. In Abb. 42 sind entscheidende Korrelationen eingezeichnet, die weitestgehend mit denen des Isoeunicellans **198** übereinstimmen. Dadurch kann auf eine analoge Stereochemie und Konformation des Bicyclus 255 geschlossen werden.

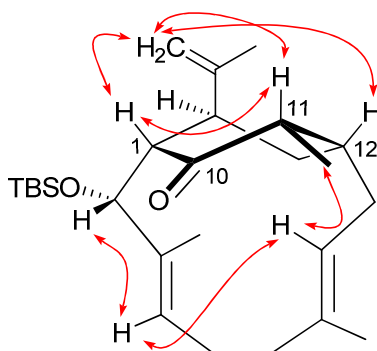
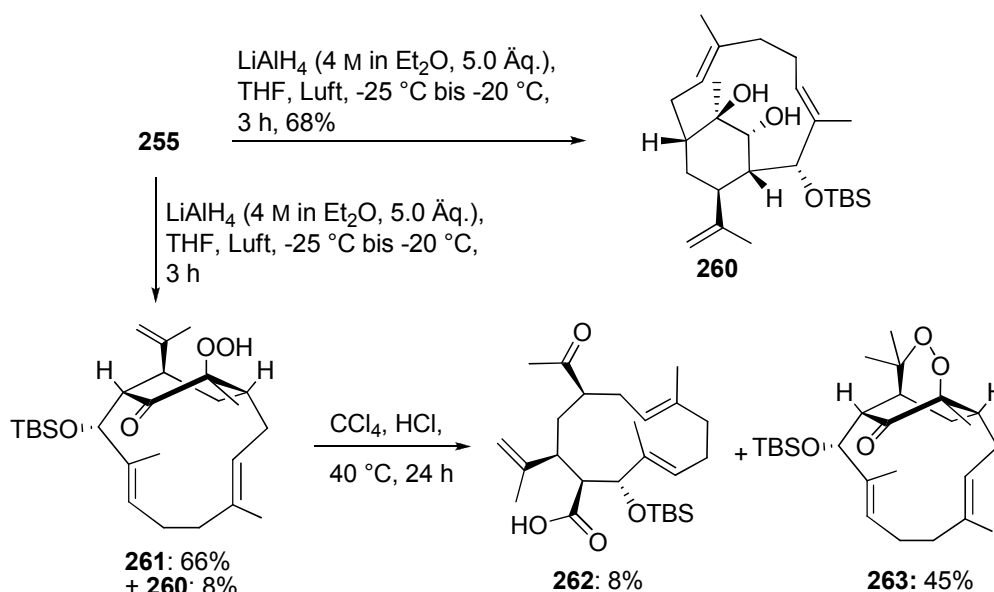


Abb. 42: Entscheidende NOESY-Korrelationen von Bicyclus 255.

5.4.2 Synthese des Hydroperoxids **261** und Hocksche Spaltung

Die Synthese des Hydroperoxids **261** gestaltete sich sehr schwierig. Ähnliche wie in Kapitel III.5.1.1 beschrieben, konnte die Reaktion schlecht kontrolliert werden. Bei Behandlung des Bizyklus **255** mit LiAlH_4 in THF konnte unter identischen Bedingungen manchmal das Hydroperoxid **261** und meistens das Diol **260** isoliert werden. Da das Hydroperoxid **261** instabil ist und durch Säulenchromatographie nicht vollständig aufgereinigt werden konnte, wurde die Entstehung von **261** nur mittels NMR-Spektroskopie ermittelt. Wie bei Verbindung **240** konnten für das Hydroperoxid im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 7.55 ppm detektiert werden und im ^{13}C -NMR-Spektrum dementsprechend ein Kohlenstoff bei 87.8 ppm.

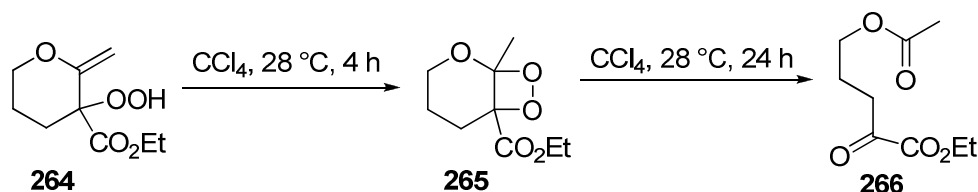
Das Hydroperoxid **261** wurde anschließend sofort mit CCl_4 und konz. HCl weiter umgesetzt. Dabei konnte die Säure **262** nur in 8% Ausbeute isoliert werden. Als Hauptprodukt konnte ein Produkt **263** isoliert werden, bei dem der Sechsring nicht gespalten worden ist (Schema 89). Jedoch konnte **263** nicht vollständig gereinigt werden und wurde nur mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.



Schema 89: Synthese des Diols **260** und des Hydroperoxids **261** und Hocksche Spaltung.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **263** zeigt, dass die Signale der endständigen Doppelbindung der Isopropenylgruppe verschwunden sind. Stattdessen können eine zusätzliche Methylgruppe sowie ein quartäres Kohlenstoffatom ($\delta = 76.2\text{ ppm}$) ermittelt werden. Eine Struktur, in der die endständige Doppelbindung hydratisiert ist, musste nach massenspektrometrischen Untersuchungen wieder verworfen werden. Ein weiterer Strukturvorschlag, das Endoperoxid **263**, zeigt eine Übereinstimmung mit der ermittelten Masse aus der hochaufgelösten Massenspektrometrie (microESI: $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: ber. 471.2907, gef. 471.2901).

Die Bildung eines Endoperoxids **265** wurde auch von Chan et al. bei der Reaktion von Hydroperoxid **264** in CCl_4 ohne Zusatz von Säure als Produkt erhalten, welches bei längerer Reaktionszeit zum Diketon **266** reagierte.^[132]



Schema 90: Bildung des Dioxetans **265** während der Hockschen Spaltung.

Die Stereochemie des Diols **260** konnte durch Auswertung des NOESY-Spektrums analysiert werden, wobei sich eine geänderte Konformation des bityklischen Diols **260** im Vergleich zu Bityklus **255** ergab. Die Konformation des Cyclohexan-Rings konnte als Sessel ermittelt werden. Die 1,3-diaxiale Kopplung der beiden Protonen an C13 und C1 ist jedoch nur schwach, aber vorhanden. In Abb. 43 sind einige ausgewählte NOESY-Korrelationen eingezeichnet und die daraus ermittelte Konformation abgebildet. Dabei ist zu erkennen, dass die beiden Doppelbindungen nicht mehr antiparallel stehen. Das Proton an C8 steht aus der Zeichenebene heraus und zeigt Korrelationen mit dem äquatorial stehenden Proton an C13. Das Proton an C4 steht nach hinten in die Zeichenebene hinein und zeigt Korrelationen mit dem Proton an C2, welches wiederum das Carbinolproton an C10 sieht. Zwischen den beiden fast antiparallel stehenden Protonen an C4 und C8 befindet sich somit das Proton an C14 und das Proton der Hydroxygruppe an C10 mit dem beide jeweils Korrelationen zeigen, jedoch zeigen sie keine Korrelationen zueinander. Durch die Stellung der Hydroxygruppe an C10 konnte der stereochemische Verlauf der Reduktion des Ketons mit LiAlH_4 ermittelt werden. Der Angriff des Hydrids erfolgte von der sterisch weniger gehinderten Seite.

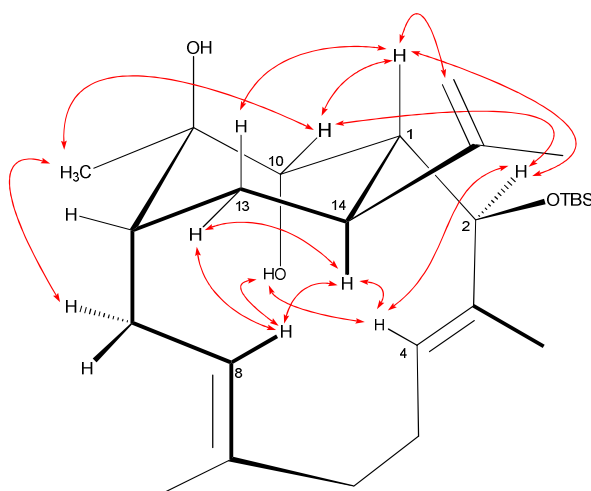


Abb. 43: Ausgewählte NOESY-Korrelationen von Diol **260** und ermittelte Konformation.

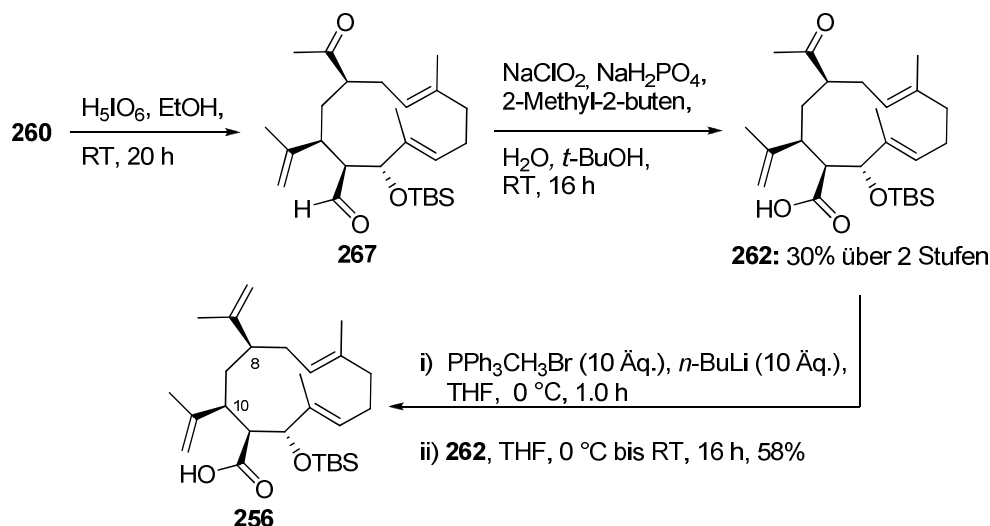
[132] Y.-Y. Chan, C. Zhu, H.-K. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5274-5275.

Die ermittelte Konformation konnte durch Vergleich der NOESY-Spektren auch auf die reduzierten Verbindungen **245**, **247** und **246** aus Kapitel III.5.1 übertragen werden.

Da bei der Reaktion mit LiAlH_4 meist direkt das Diol **260** entstand, wurde im Folgenden ein neuer Weg zur Synthese des Carboxy-Cubitens untersucht.

5.4.3 Glykolspaltung des Diols **260** für die Synthese des Carboxy-Cubitens **256**

Anstelle der Hockschen Spaltung des Hydroperoxids **261** sollte für die Synthese der Säure **262** eine Glykolspaltung des leichter zugänglichen Diols **260** eingesetzt werden. In einem ersten Versuch wurde das Diol **260** mit H_5IO_6 in Ethanol umgesetzt.^[133] Trotz der aus dem NOESY-Experimenten ermittelten *trans*-Stellung der beiden Hydroxygruppen konnte nach einer Reaktionszeit von 20 h ein vollständiger Umsatz zum Aldehyd **267** beobachtet werden. Dieser konnte mittels NMR-Spektroskopie durch das Signal des aldehydischen Protons bei 9.77 ppm, das zum Dublett aufgespalten ist, und durch das dazugehörige Kohlenstoff-Signal bei 205.0 ppm, sowie durch hochaufgelöste Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Da der Aldehyd **267** sich als wenig stabil erwies und die säulenchromatographische Reinigung nur unter hohen Verlusten möglich war, wurde **267** sofort mit Hilfe der Pinnick-Oxidation zur Säure **262** oxidiert. Hierzu wurde das Rohprodukt **267** der Glykolspaltung mit NaClO_2 in gepuffertem Medium mit 2-Methyl-2-buten, als Abfangreagenz für die entstehende Hypochlorige Säure, umgesetzt.^[134] Nach zwei Stufen konnte Säure **262** in 30% Ausbeute isoliert werden (Schema 91).



Schema 91: Glykolspaltung und Pinnick-Oxidation für die Synthese der Säure **262** und Wittig-Reaktion.

[133] P. J. Biju, M. S. Laxmisha, G. S. R. S. Rao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4512-4519.

[134] a) B. S. Bal, W. E. Childers, Jr., H. W. Pinnick, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2091-2096. b) T. Frenzel, M. Brünjes, M. Quitschalle, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2006**, 8, 135-138.

Abschließend erfolgte für die Synthese zum Carboxy-Cubiten **256** die Wittig-Reaktion am Keton von **262**. Wie in Kapitel III.5.3 wurden zehn Äquivalente Wittig-Reagenz verwendet und Carboxy-Cubiten **256** konnte in 58% Ausbeute isoliert werden (Schema 91).

In Abb. 44 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Carboxy-Cubiten **256** abgebildet. Durch die Wittig-Reaktion wurde die Acetyl- in eine Isopropenylgruppe umgewandelt, was durch die Hochfeldverschiebung der Methylgruppe von 2.17 ppm für die Acetylgruppe im Edukt **262**, zu 1.75 ppm für die Isopropenylgruppe in **256** zu erkennen ist. Zusätzlich sind im Bereich von 4.6 bis 5.2 ppm sechs Doppelbindungsprotonen zu erkennen.

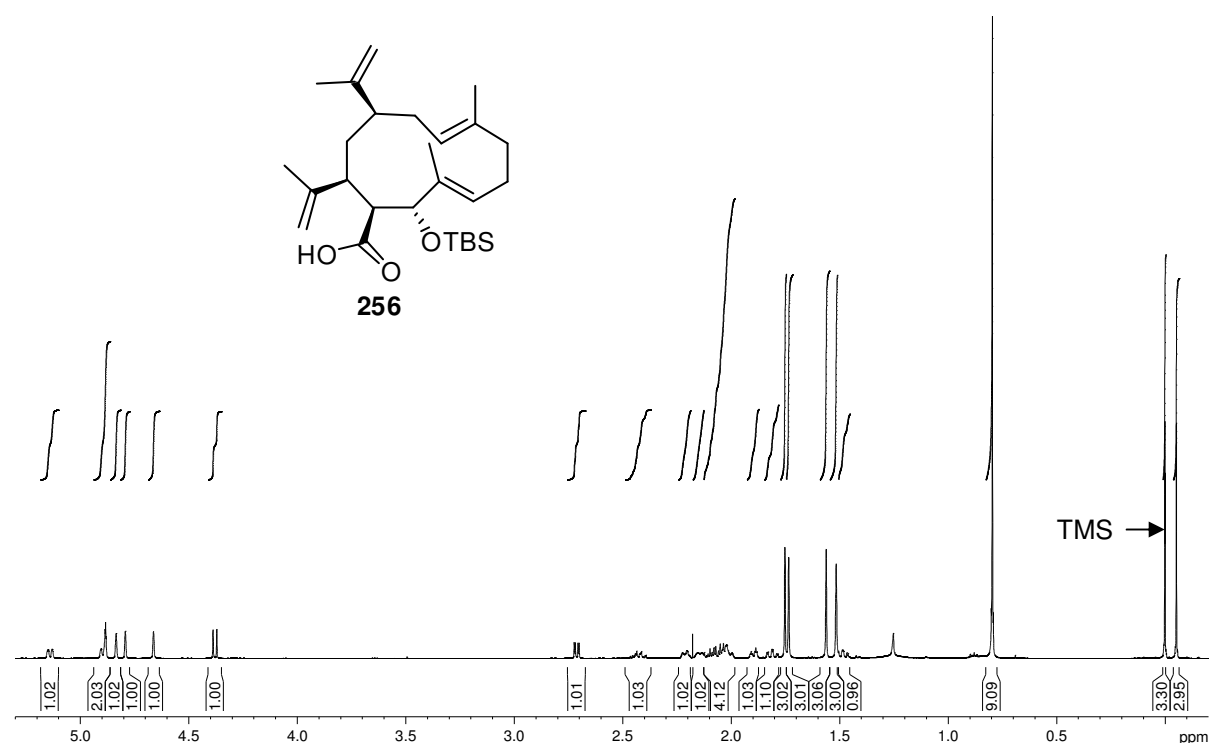


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von Carboxy-Cubiten **251**.

Somit konnte Carboxy-Cubiten **256** in nur neun Stufen ausgehend von (*S*)-Carvon (**18**) in einer Gesamtausbeute von 4.7% synthetisiert werden.

5.4.4 Ausblick: Synthese von (+)-Cubiten (**84**)

Für die Synthese des Naturstoffs (+)-Cubiten (**84**) aus dem Carboxy-Cubiten **256** sind noch einige Schritte nötig. Als erstes müsste das überschüssige Kohlenstoff-Atom an C11 durch Decarboxylierung entfernt werden. Dazu könnte eine Decarboxylierung unter Barton-Bedingungen verwendet werden, bei der zuerst das Säurechlorid erzeugt wird, welches in situ mit **268** zum sogenannten Barton-Ester

umgesetzt und radikalisch mit *t*BuSH decarboxyliert wird.^[135] Schließlich müsste noch die Desilylierung und Desoxygenierung von **269** an C12 erfolgen. Ein Problem hierbei könnte die Isomerisierung der C1/C2-Doppelbindung sein. Diese Reduktion könnte in einem Schritt nach einer Vorschrift von Corey mit Li in EtNH₂ erfolgen, die diese Methode zur Reduktion eines allylischen Triisopropylsilylethers ohne Isomerisierung der Doppelbindung einsetzen (Abb. 45).^[136]

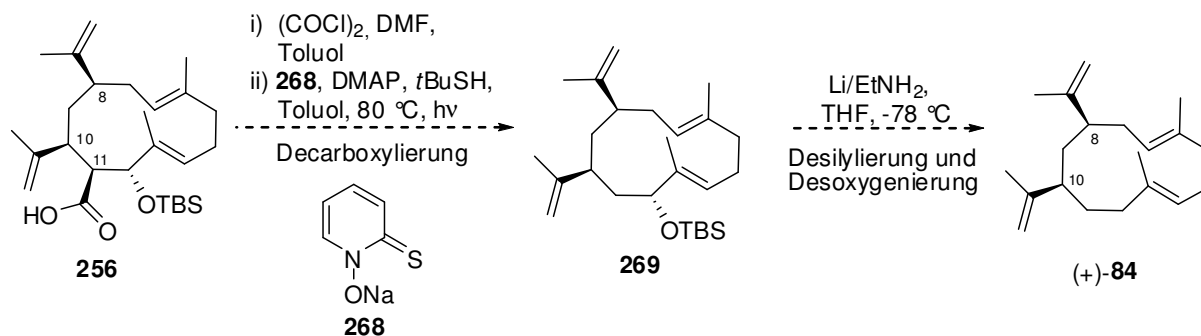


Abb. 45: Synthesestrategie zur Synthese des (+)-Cubitens (**84**).

Zusätzlich zu diesen Defunktionalisierungen müsste noch eine Optimierung der Synthesebedingungen, vor allem die der Glykolspaltung inklusive Oxidation erfolgen, um eine noch effizientere Synthese von (+)-Cubiten (**84**) zu erhalten.

[135] a) D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3901-3924. b) E. S. Krygowski, K. Murphy-Benenato, M. D. Shair, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1704-1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1680-1684.

[136] a) B. Radetich, E. J. Corey, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3463-3464. b) B. Radetich, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2430-2431.

6 Synthese von (–)-Rosiridol [(–)-17] und Derivaten

Um weitere Derivatisierungsmöglichkeiten in der Synthese des Eunicallangerüsts zu erhalten, wurde an die Verwendung des von Geraniol (**16**) abgeleiteten Naturstoffs Rosiridol (**17**) gedacht. (–)-**17** ist ein hydroxyliertes Monoterpen, welches von Kurkin 1985 erstmals aus dem Wurzelstock des Rosenwurzes *Rhodiola rosea* L. isoliert werden konnte.^[137] (–)-**17** konnte zudem von Knapp et al. aus den Blüten von *Rosa damascena* Mill. isoliert werden.^[138] *iso*-Rosiridoldiacetat (**270**) wurde von Manns aus den Blättern der in Brasilien vorkommenden Pflanze *Cunila spicata* Benth. isoliert und als *Z*-Isomer von Rosiridol beschrieben.^[139,140] Diese Blätter werden in der traditionellen brasilianischen Medizin gegen fiebrige Erkrankungen der Bronchien verwendet. Weitere interessante, Rosiridol-ähnliche Monoterpene konnten aus den Wurzeln von *Rhodiola rosea* und *Rhodiola sachalinensis* isoliert werden. Neben (–)-Rosiridin (**272**) konnten (–)-Sachalinol A (**271**) und (–)-Rhodiolosid A (**273**) sowie weitere Monoterpenoide isoliert werden (Abb. 46).^[137,141,142]

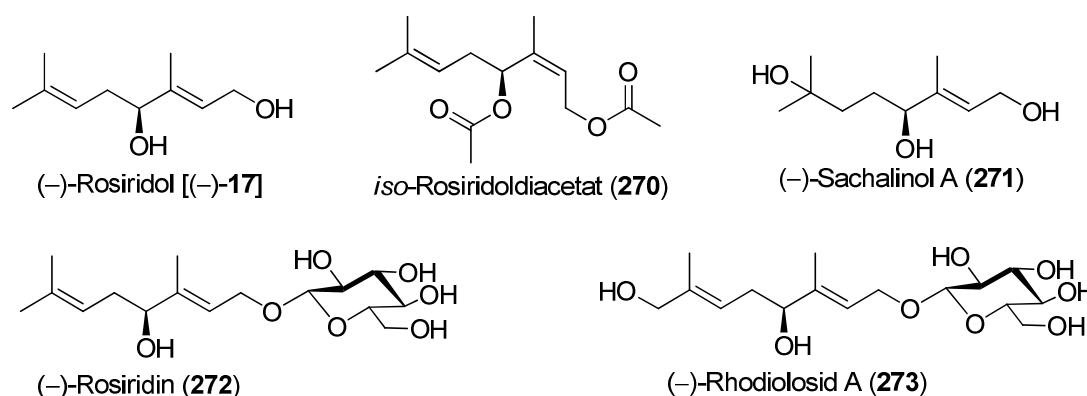


Abb. 46: Rosiridol (**17**) und Derivate, isoliert aus *Rhodiola rosea*, *Rosa damascena*, *Cunila spicata* und *Rhodiola sachalinensis*.

Die Wurzeln von *Rhodiola rosea* werden schon seit Jahrhunderten in der traditionellen Medizin Russlands sowie in der tibetanischen Volksmedizin verwendet. Die Wirkung ist sehr vielseitig und reicht von der Behandlung somatischer und infektiöser Erkrankungen bis zur Behandlung psychologischer und neurologischer Probleme. Auch zytostatische Wirkung der Extrakte konnte nachgewiesen

- [137] (a) V. A. Kurkin, G. G. Zapesochaya, A. N. Shachvlinskii, *Khim. Prir. Soedin.* **1985**, 5, 632-636;
 (b) V. A. Kurkin, G. G. Zapesochaya, A. N. Shachvlinskii, *Chem. Nat. Comp.* **1986**, 21, 593-597.
 [138] H. Knapp, M. Straubinger, S. Fornari, N. Oka, N. Watanabe, P. Winterhalter, *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 1966-1970.
 [139] D. Manns, *Planta Med.* **1993**, 59, 171-173.
 [140] B.-C. Hong, J.-H. Hong, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 468-470; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 482-484.
 [141] W. Fan, Y. Tezuka, K. M. Ni, S. Kadota, *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, 49, 396-401.
 [142] G. Ma, W. Li, D. Dou, X. Chang, H. Bai, T. Satou, J. Li, D. Sun, T. Kang, T. Nikaido, K. Koike, *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, 54, 1229-1233.

werden.^[141,142,143] Da bis jetzt nur wenige dieser Monoterpene biologisch getestet wurden, ist die Untersuchung der einzelnen Substanzen notwendig.^[142]

Für (+)-**17** wurde von der Gruppe um Grond eine marine Quelle gefunden. Aus dem aus der marinen Tunicate *Aplidium lenticulum* isolierten Bakterienstamm *Streptomyces* sp. JP90 konnte (+)-**17** isoliert werden.^[144,145]

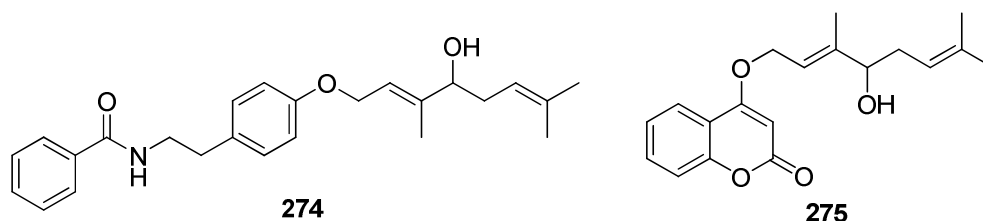


Abb. 47: Acissiminol (**274**) und ein 5-Methylcoumarin **275**.

Weitere Naturstoffe enthalten **17** als Strukturelement, wie beispielsweise das Tyramin-Derivat Acidissiminol (**274**), welches aus den Früchten von *Limonia acidissima* L., dem indischen Holzapfel, isoliert wurde.^[146] Aus dem Korbblütengewächs *Mutisia orbignyana*, das in weiten Teilen Südamerikas zu finden ist, wurden verschiedene 4-Hydroxy-5-methylcoumarine isoliert, von denen **275** eine Rosiridol-Seitenkette aufweist (Abb. 47).^[147]

6.1 Synthese von (–)-Rosiridol [(–)-**17**]

6.1.1 Synthesen von geschütztem *rac*-Rosiridol

Die Synthese von **17** nach Hong et al. erfolgt über die regioselektive Addition einer Prenylzink-Verbindung an den TBS-geschützten Aldehyd analog zu **278**.^[140] Eine kürzlich erschienene Synthese beschreibt eine Ti-katalysierte barbierartige Allylierung. Dabei wird Prenylbromid (**276**) in ein Prenyl-Ti(IV)-Intermediat überführt und an einen benzoylierten Aldehyd analog zu **278** addiert.^[148]

Da sich der Syntheseweg nach Hong et al. als schlecht reproduzierbar erwies, wurde von Friedel eine von Danishefsky entwickelte Methode zur direkten Prenylierung von Ketonen verwendet (Kapitel III.1.2.3).^[12,81] Dazu musste Prenylstannan (**128**) nach

[143] F. Khanum, A. Singh Bawa, B. Singh, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2005**, 3, 55-62.

[144] T. Schuhmann, *Dissertation* **2005**, Georg-August-Universität Göttingen.

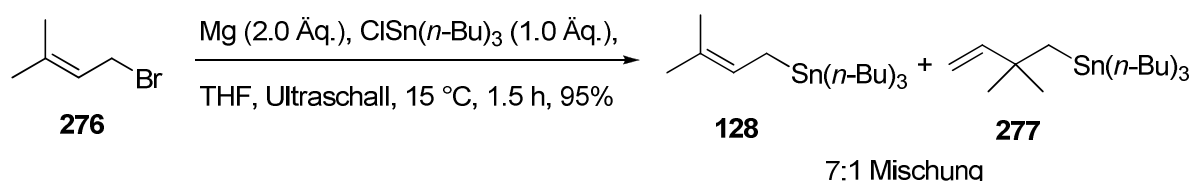
[145] M. Quitschau, T. Schuhmann, J. Piel, P. von Zezschwitz, S. Grond, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5117-5124.

[146] P. Ghosh, P. Sil, S. Das, S. Thakur, W. C. M. C. Kokke, T. Akihisa, N. Shimizu, T. Tamura, T. Matsumoto, *J. Nat. Prod.* **1991**, 54, 1389-1393.

[147] C. Zdero, F. Bohlmann, J. Solomon, *Phytochemistry* **1988**, 27, 891-897.

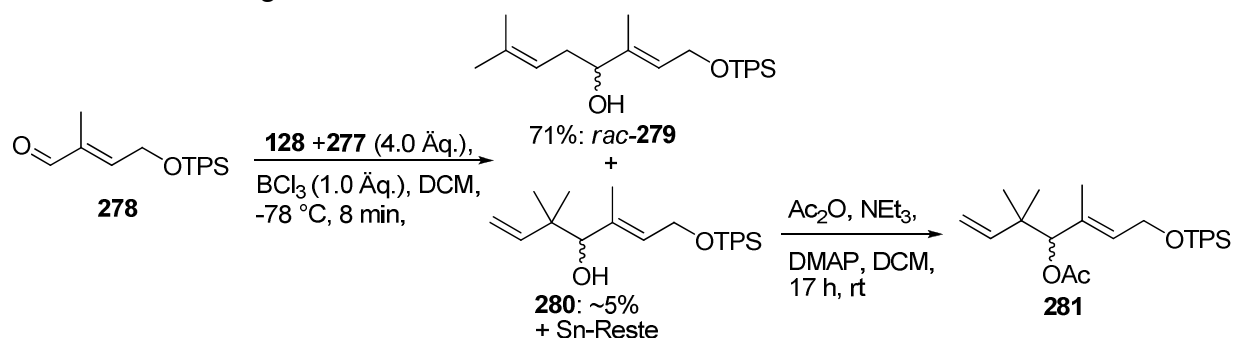
[148] R. E. Estévez, J. Justicia, B. Bazdi, N. Fuentes, M. Paradas, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz, R. Robles, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, J. E. Oltra, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2774-2791.

einer Synthese von Naruta synthetisiert werden.^[83] Durch die Verwendung von Prenylbromid (**276**) anstelle des Chlorids in der Barbier-artigen Reaktion wurde eine schlechtere Selektivität als beschrieben erhalten (Schema 92). Eine Trennung der 7:1 Mischung der beiden isomeren Stannane **128** und **277** war an dieser Stelle nicht möglich.



Schema 92: Synthese des Prenylstannans **128**.

Anschließend wurde diese 7:1-Mischung mit dem aus Prenol hergestellten Aldehyd **278** und BCl_3 bei -78 °C umgesetzt.^[12] Durch die Verunreinigung mit **277** konnte neben geschütztem *rac*-Rosiridol **279** in 71% Ausbeute auch das unerwünschte S_{N}' -Produkt **280** in der BCl_3 -Reaktion detektiert werden. Die Isolierung von **280** nach der BCl_3 -Reaktion war nicht möglich, da Zinn-Reste nicht vom Produkt abtrennbar waren. Erst durch Acetylierung konnte **281** isoliert und aufgeklärt werden (Schema 93). Die vollständige Abtrennung der Zinn-Reste gleich nach der Reaktion konnte von Simon durch Verwendung einer Silica/KF-Säule erreicht werden.^[149,150]



Schema 93: Synthese von TPS-geschütztem *rac*-Rosiridol **279** und S_{N}' -Produkt **281**.

6.1.2 Enantioselektive Synthese von (–)-Rosiridol [(–)-**17**]

In der Literatur gibt es widersprüchliche Angaben zur absoluten Stereochemie von natürlichem (–)-**17**. Hong et al. erhielten durch Mosher-Analyse und Vergleich des Drehwerts (Tabelle 5) von synthetischem (–)-**17** mit natürlichem (–)-**17** (*S*)-Konfiguration des Stereozentrums.^[151,140] Kadota et al. berichteten bei Rosiridin (**272**) und Koike et al. bei den Rhodiolosiden (*R*)-Konfiguration nach erfolgter Mosher-Analyse.^[141,142] Yoshikawa et al. revidierten in 2008 die Konfiguration von

[149] K. Simon, *Diplomarbeit* **2008**, Technische Universität Braunschweig.

[150] D. C. Harrowven, I. L. Guy, *Chem. Commun.* **2004**, 1968-1969.

[151] a) I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4092-4096. b) J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17-117.

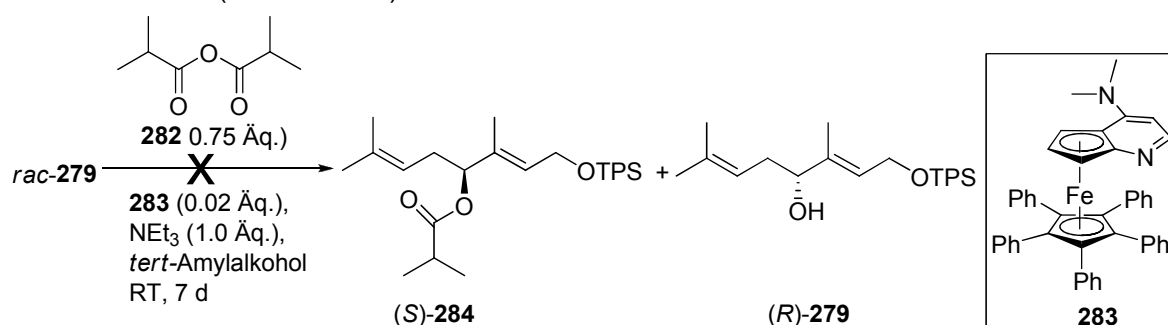
natürlichem (–)-**17** und (–)-**272** durch Mosher-Analyse nach S.^[152]

Tabelle 5: Optische Drehwerte von natürlichem und synthetischem Rosiridol (–)-**17**.

	(–)-Rosiridol
Kurkin et al. ^[137]	$[\alpha]_D^{20}$ -7.7 (<i>c</i> 1.3, Aceton)
Koike et al. ^[142]	$[\alpha]_D^{24}$ -7.1 (<i>c</i> 0.1, Aceton)
Hong et al. ^[140]	$[\alpha]_D^{25}$ -7.1 (<i>c</i> 0.4, Aceton)
Friedel ^[12]	$[\alpha]_D^{20}$ -5.0 (<i>c</i> 0.04, Aceton)
Yoshikawa et al. ^[152]	$[\alpha]_D^{25}$ -7.7 (<i>c</i> 1.98, Aceton)

Friedel verwendete zur Synthese von (–)-**17** eine kinetische Racematspaltung mit Fus chiralem DMAP **283** und Essigsäureanhydrid (vgl. Schema 94).^[153] Dabei konnte nach 24 h Reaktionszeit und einem Umsatz von 20% einen Enantiomerenüberschuss (ee) von 80% erreichen werden. Durch anschließende Mosher-Analyse konnte bestimmt werden, dass die Konfiguration des enantiomerenangereicherten Rosiridols *S* ist. Durch Vergleich des optischen Drehwerts des vollständig entschützten (*S*)-**17** mit dem von natürlichen (–)-**17** zeigte eine gute Übereinstimmung (Tabelle 5).

Arbeiten von Fischer et al. zeigten, dass sich bei kinetischen Racematspaltungen durch die Verwendung von Isobuttersäureanhydrid **282** anstatt Essigsäureanhydrid die unkatalysierte Hintergrundreaktion, d.h. die unkatalysierte Veresterung, unterdrücken lässt und somit zu höherer katalytischer Effizienz führt.^[154] Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit versucht, diese kinetische Racematspaltung mit **282** durchzuführen. Jedoch konnte auch nach langer Reaktionszeit von 7 d kein Umsatz erzielt werden (Schema 94).



Schema 94: Versuch der kinetischen Racematspaltung nach Fu mit Isobuttersäureanhydrid **282**.

Eine Umsetzung von Alkohol *rac*-**279** zu Ester *rac*-**284** mit Isobuttersäureanhydrid und katalytischer Menge von DMAP in DCM und NEt₃ erfolgte in 65% Ausbeute.^[155]

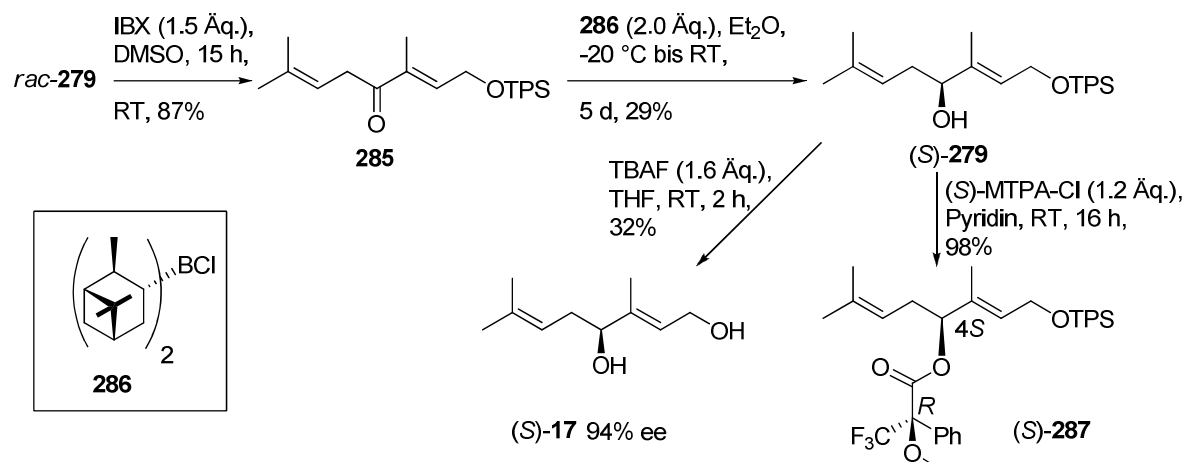
[152] M. Yoshikawa, S. Nakamura, X. Li, H. Matsuda, *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, 56, 695-700.

[153] a) G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 542-547. b) J. C. Ruble, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7230-7231.

[154] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779-5784.

[155] W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 1001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 981.

Da die kinetische Racematspaltung bei Friedel nur geringen Umsatz und *ee* lieferte, wurde eine neue Strategie entwickelt, um (–)-**17** darzustellen. Dazu wurde *rac*-**279** mit IBX zum Keton **285** oxidiert. Dieses leicht zersetzliche Keton **285** wurde anschließend mit (–)-DIP-Chlorid (**286**) enantioselektiv (Schema 95) reduziert.^[156,157]



Schema 95: Enantioselektive Reduktion von **268**.

Die Stereoselektivität der Reduktion mit (–)-DIP-Chlorid (**286**) lässt sich wie folgt beschreiben: (–)-DIP-Cl (**286**) addiert sich als Lewis-Säure an den Carbonyl-Sauerstoff. Das in β -Stellung zum Bor befindliche Hydrid wird auf den Carbonyl-Kohlenstoff übertragen, so dass sich die stabilere Doppelbindung bilden kann. Diese Übertragung verläuft über einen wannenförmigen sechsgliedrigen Übergangszustand. Übergangszustand **288** ist durch die quasi äquatoriale Anordnung des größeren Substituenten ($R_{\text{gro\beta}}$) gegenüber Übergangszustand **289**, in dem $R_{\text{gro\beta}}$ axial angeordnet ist, bevorzugt. Deshalb führt diese Reaktion zu (S)-**279** (Abb. 48). (S)-**279** konnte in 29% Ausbeute erhalten werden.

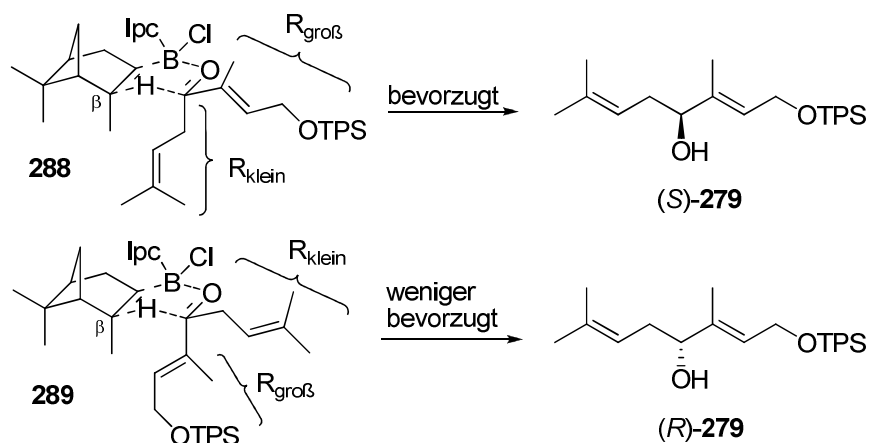


Abb. 48: Übergangszustände bei der enantioselektiven Reduktion mit (–)-DIP-Chlorid (**286**).^[156]

[156] H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1539–1546.

[157] E. Schöttner, K. Simon, M. Friedel, P. G. Jones, T. Lindel, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5580–5582.

Durch Umsetzung von (*S*)-**279** mit (*S*)-MTPA-Cl konnte der MTPA-Ester (*S*)-**287** erhalten werden (Schema 95).^[151] *rac*-(**279**) wurde ebenfalls mit (*S*)-MTPA-Cl zum Diastereomergemisch (*R*)-**287** und (*S*)-**287** umgesetzt (Schema 96). Die Diastereomeren der beiden MTPA-Ester (*R*)-**287** und (*S*)-**287** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum unterschiedliche Verschiebungen, sodass durch Integration der Signale der *ee* bestimmt werden kann. In Abb. 49 (oben) kann man ein 1:1-Gemisch der beiden Diastereomeren (*S*)-**287** und (*R*)-**287** nach der Veresterung von *rac*-**279** erkennen. Im Fall des nach der (–)-DIP-Cl-Reduktion erhaltenen Esters (*S*)-**287** kann fast ausschließlich ein Diastereomer detektiert werden und somit der *ee* auf 94% bestimmt werden (Abb. 49 unten).^[151]

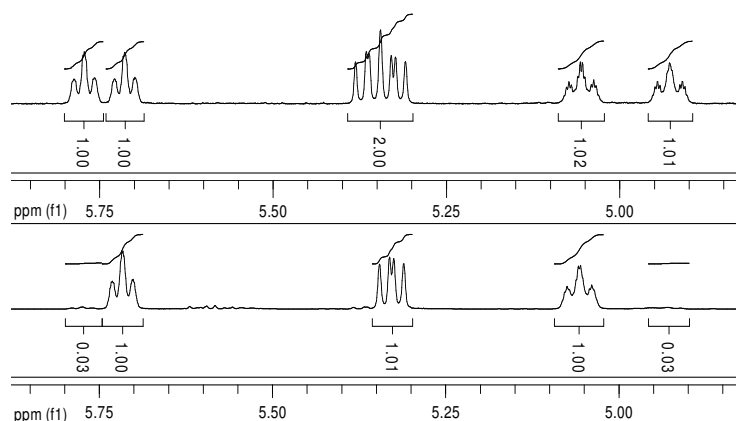


Abb. 49: Ausschnitte aus den ¹H-NMR Spektren der MTPA-Ester von *rac*-**279** (o.) und (*S*)-**279** (u.).

Neben der Bestimmung des *ee* kann durch Mosher-Analyse auch die absolute Konfiguration von (*S*)-**287** bestimmt werden. Die Theorie besagt, dass die beiden vorliegenden Diastereomere eine Vorzugskonformation einnehmen, in der die CF₃-Gruppe, die Carbonylgruppe des Esters sowie das Carbinolproton in einer Ebene liegen. Die Substituenten, die in dieser Konformation ekliptisch zum Phenylrest stehen, werden abgeschirmt und entsprechend hochfeldverschoben (Abb. 50).^[151]

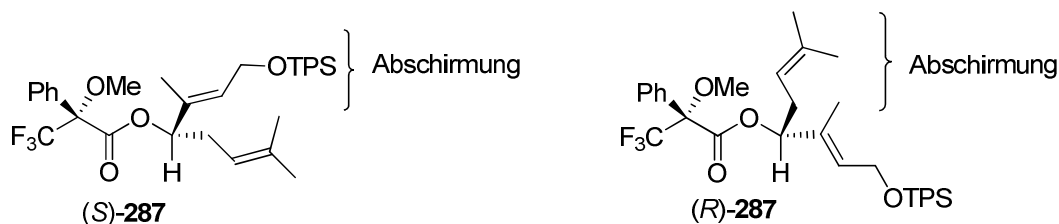
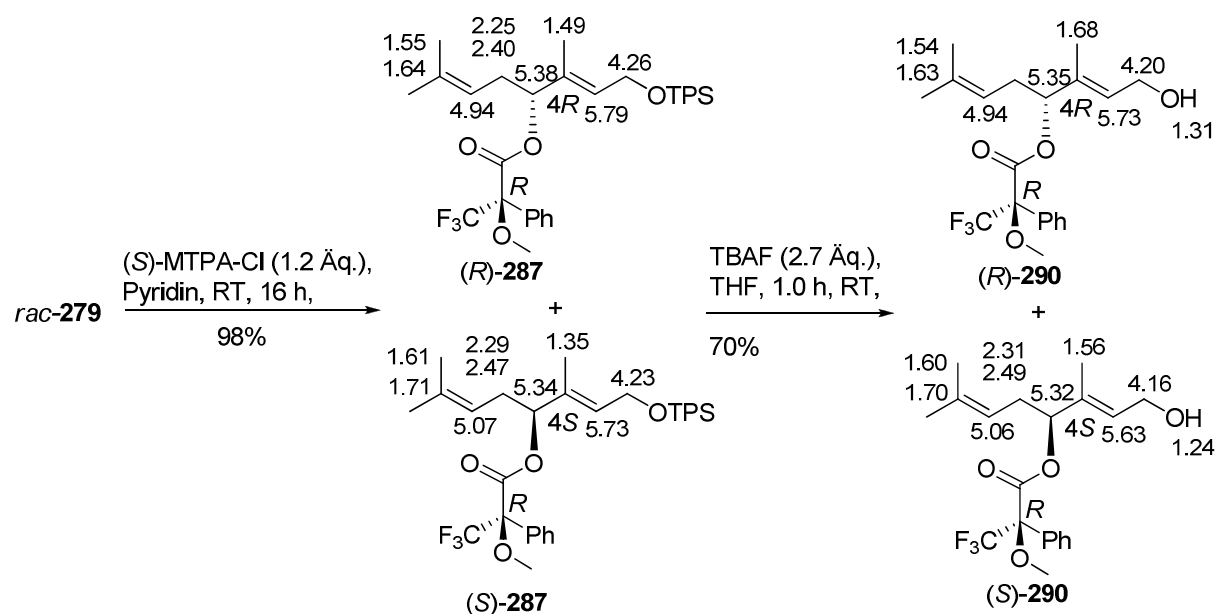


Abb. 50: Abschirmung der Protonen in den beiden diastereomeren MTPA-Estern.

In Schema 96 sind die ¹H-NMR Verschiebungen der TPS-geschützten MTPA-Ester (*R*)-**287** und (*S*)-**287** dargestellt. Dabei lässt sich erkennen, dass im Fall von (*S*)-**287** die Signale der Protonen rechts vom Carbinol-Kohlenstoff im Vergleich zum Diastereomer (*R*)-**270** hochfeldverschoben sind. Daraus lässt sich erschließen, dass (*S*)-**287** in (*S*)-Konfiguration vorliegen muss. Das gleiche Ergebnis erreicht man auch für die desilylierten Ester (*S*)-**290** und (*R*)-**290**.



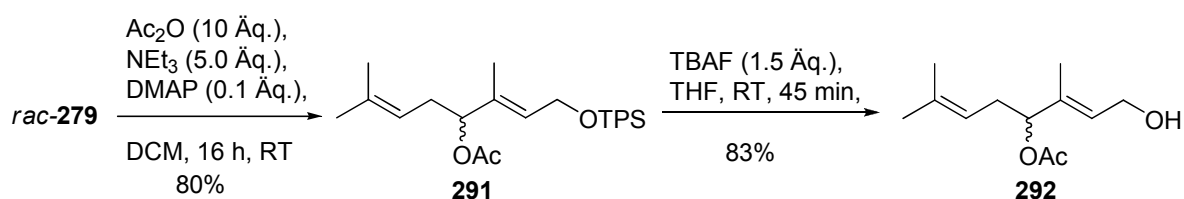
Schema 96: Synthese der Mosher-Ester **(S)-287** und **(R)-287** sowie deren Desilylierung. Angegeben sind die ^1H -NMR-Verschiebungen der verschiedenen Diastereomeren.

Durch Entschützung von **(S)-279** mit TBAF konnte **(S)-17** erhalten werden (Schema 95). Der Vergleich des optischen Drehwerts von $[\alpha]_D^{25} -7.2$ (c 0.36, Aceton) des hier synthetisierten **(S)-17** mit dem Drehwert von isolierten **(-)-17** ergab übereinstimmende Ergebnisse (Tabelle 5). Somit konnte auch nachgewiesen werden, dass natürliches **(-)-17** in *S*-Konfiguration vorliegt.

(-)-17 konnte in 4 Stufen und 6% Ausbeute vom literaturbekannten Aldehyd **278** mit einem ee von 94% synthetisiert werden.

6.2 Synthese von Vorstufen von **(-)-Rosiridin (272)** und **Rhodiolosid A (273)**

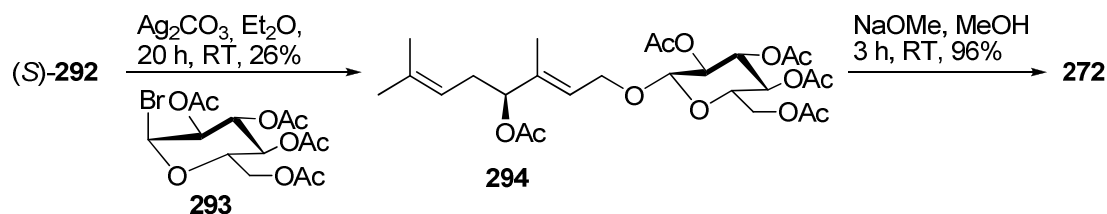
Für die Synthese von **272** müsste **17** unter Königs-Knorr-Bedingungen glucosyliert werden. Um eine mögliche Glucosylierung der sekundären Hydroxygruppe zu verhindern, wurde diese in **rac-279** in 80% Ausbeute acetyliert. Nach anschließender Desilylierung von **291** mit TBAF wurde Alkohol **292** in 83% Ausbeute erhalten (Schema 97).



Schema 97: Synthese der Vorstufe **292** für die Synthese von Rosiridin.

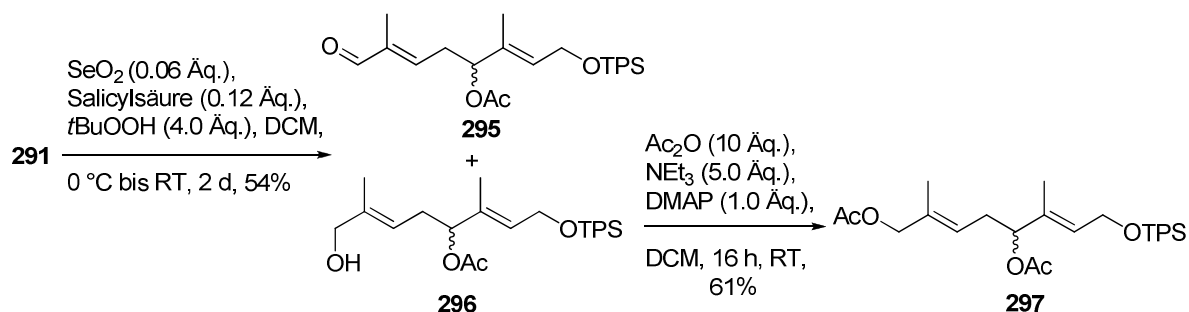
Die Glucosylierung wurde schließlich von Simon mit enantiomerenreinem **(S)-292** unter Verwendung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**293**) und

Ag_2CO_3 in Et_2O durchgeführt.^[149,158] Dabei wurde Pentaacetylrosiridin (**294**) in 26% Ausbeute isoliert. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse von **294** konnte die (S)-Konfiguration von (–)-**17** bestätigt werden. Nach abschließender Deacetylierung konnte (–)-Rosiridin (**272**) isoliert werden (Schema 98).^[157]



Schema 98: Synthese von (–)-Rosiridin (**272**) nach Simon.

Auf dem Weg zur Synthese von Rhodiolosid A (**273**) musste zunächst in Allylposition eine Hydroxygruppe eingeführt werden. Dazu wurde **291** mittels einer allylischen Selendioxid-Oxidation zum Alkohol **296** in 28% Ausbeute umgesetzt. Zusätzlich konnte Aldehyd **295** in 26% Ausbeute erhalten werden. Alkohol **296** wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid und DMAP zu **297** umgesetzt (Schema 99).



Schema 99: Synthese der Vorstufe **297** für die Synthese von Rhodiolosid A (**273**).

Der Aldehyd **295** könnte als alternativer Baustein zum von Geraniol abgeleiteten Aldehyd **139** in der Hydroxyalkylierung von Carvon (**18**) eingesetzt werden. Weitere Arbeiten zur Synthese von **273**, sowie die Synthese weiterer Monoterpenoide aus *Rhodiola rosea* werden von Simon durchgeführt.^[159]

[158] S. A. Patov, V. V. Punegov, A. V. Kuchin, L. L. Frolova, *Chem. Nat. Compd.* **2006**, 42, 431-433.

[159] K. Simon, Arbeiten zur Dissertation **2009**, Technische Universität Braunschweig.

IV. Experimenteller Teil

1 Analytik, Geräte, Reagenzien und Arbeitsmethoden

Chemikalien und Synthesen

Die Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, und Merck in hoher Qualität bezogen und, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Es wurde nach den üblichen Methoden der präparativen Organischen Chemie gearbeitet. Reaktionen wurden ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt, Abweichungen sind angegeben. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardvorschriften gereinigt und getrocknet oder in solcher Qualität bezogen. Für Reinigungsoperationen wurden destillierte Lösungsmittel technischer Qualität eingesetzt. Die angegebenen Ausbeuten, soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich auf gereinigte Verbindungen.

Spezifische optische Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer PE-241 Polarimeter und mit einem Dr. Kernchen Propol Automatic Polarimeter bei 365 nm gemessen und sind in $\text{deg}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$ angegeben.

NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200 MHz für ^1H), Varian 300 (300 MHz für ^1H , 75 MHz für ^{13}C), Varian VRX 400S (400 MHz für ^1H , 100 MHz für ^{13}C) und Bruker AMX 600 (600 MHz für ^1H , 150 MHz für ^{13}C), sowie mit den Geräten Bruker DPX-200 (200.1 MHz für ^1H ; 50.3 MHz für ^{13}C), Bruker AV II-300 (300.1 MHz für ^1H ; 75.5 MHz für ^{13}C), Bruker AV III-400 (400.1 MHz für ^1H , 100.6 MHz für ^{13}C), Bruker DRX-400 (400.1 MHz für ^1H , 100.6 MHz für ^{13}C) und Bruker AV II-600 (600.1 MHz für ^1H ; 150.9 MHz für ^{13}C), jeweils bei 300 K durchgeführt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und erfolgt auf internen Lösungsmittelstandard (CHCl_3 : 7.26; CDCl_3 : 77.0) und auf TMS als externen Standard. Die Signalzuordnung erfolgte aufgrund von ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC Experimenten. Die Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multipllett) bezeichnet, verbreiterte Signale werden zusätzlich mit br gekennzeichnet.

Massenspektren wurden mit den Ionisierungsverfahren EI, ESI, FAB und microESI mit den Spektrometern Finnigan MAT95Q, Finnigan MAT 95 XLT, Thermo Finnigan MAT95, Thermo Finnigan LTQ FT, SM 1 B Varian MAT und LTQ Orbitrap Velos erhalten.

Bei EI-Messungen (Finnigan MAT95) war die Auflösung bei Niederauflösung auf 2000 bzw. bei Hochauflösung auf 10000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 40 bis 1000 u aufgenommen. Die Messungen wurden bei einer

Quellentemperatur von 180 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Bei ESI-Messungen (Finnigan MAT 95 XLT) war die Auflösung bei Niederauflösung auf 3000 und bei Hochauflösung auf 10000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 1200 u aufgenommen. Die Spraykapillarenspannung betrug 1.3-1.8 kV (pos.) bzw. 1.1-2.3 kV (neg.). Als Lösungsmittel wurde MeOH ($c = \sim 50 \mu\text{g/mL}$) bei einer Flussrate von 1 $\mu\text{L/min}$ verwendet.

Bei MicroESI-Messungen (LTQ Orbitrap Velos) betrug die Spraykapillarenspannung 1.8-2.3 kV. Die Flussrate betrug 1 $\mu\text{L/min}$ bei einer Konzentration von $\sim 50\text{-}150 \mu\text{g/mL}$.

GC-MS wurde mit einem Agilent 6890 Gaschromatographen (analytische Säule: Phenomenex ZB5-MS, 30 m x 0.25 mm I.D, 0.25 μm Phasendicke) und einem JMS-T100GC (GCAccuTOF, JEOL, Japan) EI-Massenspektrometer bei 70 eV gemessen. Der Gaschromatograph wurde mit einer Injektortemperatur von 250 °C und mit einem Split von 10:1 betrieben. Die Untersuchungen wurden bei einem Ofen-Heizprogramm von 70 °C Ausgangstemperatur, 3 min isotherm, 10 °C/min Heizrate auf 300 °C durchgeführt.

Angegeben sind die Massenzahlen m/z in u, die relativen Intensitäten in % und teilweise die Fragmentierung. Aus den Isotopenmustern der Massenspektren werden die häufigsten Isotope aufgelistet. Bei hochaufgelösten Massen werden zusätzlich die Summenformel und die berechnete Masse des Moleküls angegeben.

IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Spektrum BXII FT-IR-System mit Smith ATR Dura Sampl IR II-Einheit und an einem Bruker Tensor 27 Spektrometer direkt aufgetragen vermessen. Die Positionen der Schwingungsbanden sind als Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben. Die Intensitäten der Banden werden durch s (stark), m (mittel) und w (schwach) beschrieben, verbreiterte Signale werden mit br gekennzeichnet.

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda-16 UV-Spektrometer, sowie auf einem Cary 100 Bio UV/VIS-Spektrometer der Firma Varian angefertigt. Die Wellenlänge λ der Absorptionsmaxima ist in nm angegeben.

Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktgerät Büchi 530 bestimmt und sind nicht korrigiert.

Röntgenstrukturanalysen wurden in der strukturellen Abteilung des Departments für Chemie und Biochemie der LMU München mit einem Enraf-Nonius Kappa-CCD Diffraktometer und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der TU Braunschweig mit einem Oxford Diffraction Nova O, sowie einem Oxford Diffraction Xcalibur S Diffraktometer gemessen und anschließend gelöst. Die

kristallographischen Daten der gemessenen Verbindungen sind im Kapitel V dieser Arbeit aufgeführt.

Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie wurde an Kieselgel 60-Fertigkarten F₂₅₄ der Fa. Merck durchgeführt. Der Nachweis der Zonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm. Alkohole wurden durch Behandlung mit einer Tauchlösung von Vanillin/Schwefelsäure (0.9 g Vanillin/12.0 mL konz. Schwefelsäure/90.0 mL Wasser/25.0 mL Ethanol) und Doppelbindungen durch Molybdätdiphosphorsäure (10%ig in Ethanol) und Erhitzen nachgewiesen.

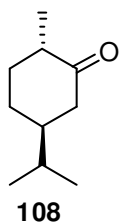
Säulenchromatographie/Flashchromatographie wurde an Kieselgel der Korngrößen 40-63 μm mit Druck (Flash-Chromatographie) und 63-200 μm der Fa. Merck ohne Druck durchgeführt.^[160]

HPLC-Trennungen wurden an einem Gerätesystem bestehend aus einer L-6200 Intelligent Pump der Fa. Merck Hitachi, einem Diode Array Detector DDT-3200 USB der Fa. Duratec und einem Computerprogramm Clarity Data Appex durchgeführt. Es wurde eine analytische Säule (LiChrosorb Si-100, 5 μm) verwendet. Es wurden HPLC-Lösungsmittel der Fa. Fisher Scientific verwendet.

[160] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-2925.

2 Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.1

(2S,5S)-5-Isopropyl-2-methylcyclohexanon (**108**)



(S)-Carvon (**18**) (1.91 g, 12.7 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Ethanol (6.0 mL) gelöst und mit PtO₂ (29 mg, 0.13 mmol, 0.01 Äq.) versetzt. Anschließend wurde für ca. 4-5 h mit H₂ begast, bis kein H₂ mehr aufgenommen wurde. Dann wurde über Celit filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in THF (10 mL) gelöst, mit 1 M KOH (12 mL) versetzt und 1 d bei RT gerührt. Anschließend wurde mit 2 M HCl neutralisiert, dreimal mit Et₂O extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1)] wurde Tetrahydrocarvon **108** (1.24 g, 8.05 mmol, 63% d. Th.) als gelbliches Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA (25:1)]: $R_f = 0.34$.

$[\alpha]_D^{20} -14.0$ (c 0.80, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, (CH₃)₂CH], 0.89 [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, (CH₃)₂CH], 0.99 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH₃CH), $1.23-1.33$ (m, 1H, CH₂CHCO), $1.37-1.47$ (m, 1H, CH₂CHCH₂CH₂), $1.50-1.59$ [m, 2H, (CH₃)₂CHCH, (CH₃)₂CHCH], 1.84 (tdd, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 2.9$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, 1H, CH₂CHCH₂CH₂), 2.02 (dd, $^2J = 12.8$ Hz, $^3J = 1.3$ Hz, 1H, CH₂CO), $2.06-2.12$ (m, 1H, CH₂CHCO), $2.26-2.34$ (m, 1H, CHCO), 2.38 (ddd, $^2J = 13.0$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, CH₂CO).

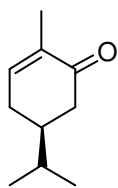
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.3$ (CH₃CHCO), 19.3 (CH₃CHCH₃), 19.6 (CH₃CHCH₃), 28.9 (CH₂CHCH(CH₃)₂), 32.7 [(CH₃)₂CH], 35.1 (CH₂CHCH₃), 44.9 (CHCH₃), 45.4 (CH₂CO), 46.6 (CHCH₂CO), 213.5 (CO).

MS (EI): m/z (%) = 154 (25) [M⁺], 111 (100), 83 (19), 69 (19), 55 (48), 41 (31).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3409$ (w), 2962 (m), 2932 (m), 2873 (m), 1714 (s), 1454 (w), 1369 (w), 1316 (w), 1241 (w), 1221 (w), 1198 (w), 1128 (w), 1094 (w), 731 (w).

UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 286 (1.57)

HREIMS ber. für C₁₀H₁₈O: 154.1358, gef. 154.1344.

(S)-5-Isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (109)**109**

(S)-Carvon (**18**) (4.78 g, 31.8 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Ethanol (14.0 mL) gelöst und mit PtO_2 (12 mg, 0.05 mmol, 0.0016 Äq.) versetzt. Anschließend wurde für ca. 4-5 h bei 10-15 °C mit H_2 (ca. 800 mL) begast, bis sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verlangsamte.

Der Verlauf der Hydrierung wurde NMR-spektroskopisch überwacht. Nach vollständiger Reduktion wurde das Reaktionsgemisch über Celit filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (20:1)] wurde **109** (4.24 g, 27.9 mmol, 88% d. Th.) als gelbliches Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA (20:1)]: $R_f = 0.40$.

$[\alpha]_D^{25} +44.4$ (c 1.01, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ [d, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.92 [d, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.51-1.63 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.77 (td, $^4J = 1.4$ Hz, $^5J = 2.6$ Hz, 3H, CHCCH_3), 1.80-1.89 (m, 1H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.04-2.15 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.32-2.41 (m, 1H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.51-2.56 (m, 1H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 6.75 (qdd, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 2.7$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, 1H, CHCCH_3).

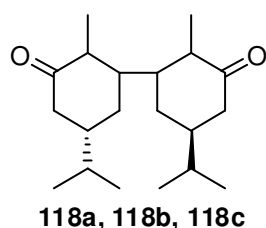
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.6$ (CHCCH_3), 19.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 19.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 29.8 ($\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 32.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 41.9 ($\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 42.0 ($\text{COCH}_2\text{CHCH}_2$), 135.2 (CHCCH_3), 145.2 (CHCCH_3), 200.6 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152 (31) [M^+], 109 (13), 108 (10), 95 (8), 83 (6), 82 (100), 81 (34), 80 (6), 79 (11), 77 (6), 69 (8), 54 (20), 53 (11), 41 (16).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959$ (m), 2927 (m), 2876 (m), 1671 (s), 1466 (w), 1433 (w), 1385 (w), 1366 (m), 1249 (w), 1146 (w), 1109 (m), 1077 (w), 1049 (w), 902 (m), 801 (w), 709 (w), 560 (w).

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 235 (3.94).

HREIMS ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$: 152.1201, gef. 152.1181.

(5*S*,5'*S*)-5,5'-Diisopropyl-2,2'-dimethylbi(cyclohexan)-3,3'-dion (118a,118b,118c)

Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (869 mg, 5.78 mmol, 3.30 Äq.) in entgastem, trockenen THF (53 mL) gerührt und Diiodethan (1.48 g, 5.25 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Nach 3.5 h wurde zur blauen SmI_2 -Lösung Dihydrocarvon **109** (400 mg, 2.63 mmol, 1.5 Äq.) und Geranylphosphat **115** (508 mg, 1.75 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurde 1 M HCl zugegeben und viermal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach dreimaliger säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (20:1) \rightarrow (10:1)] konnten drei diastereomere Homodimere isoliert werden, wobei zwei Diastereomere **118a** und **118b** (30 mg, 0.10 mmol, 8% d. Th.) als 3:1-Mischung erhalten wurden. Diastereomer **118c** (55 mg, 0.18 mmol, 14% d. Th.) konnte als farbloser Feststoff isoliert werden.

Diastereomer 118a:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.91 [d, 3J = 6.3 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.93 [d, 3J = 6.1 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.07 (d, 3J = 7.3 Hz, 6H, COCHCH_3), 1.46-1.67 [m, 4H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.69-1.77 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 1.82-1.88 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 1.89-1.93 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 2.24-2.32 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 2.41-2.46 (m, 2H, COCHCH_3), 2.46-2.52 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 11.8 (2C, COCHCH_3), 20.1 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.5 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.1 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 30.1 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 36.2 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 40.1 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 40.7 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 45.2 (2C, COCHCH_3), 215.6 (2C, CO).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (1) [M^+], 153 (100), 97 (17), 69 (47), 55 (51).

Diastereomer 118b:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.91-0.94 [m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.04 (d, 3J = 7.2 Hz, 6H, COCHCH_3), 1.27-1.33 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 1.46-1.67 [m, 4H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.69-1.77 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 1.75-1.81 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 2.17-2.21 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 2.24-2.32 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 2.41-2.47 (m, 2H, COCHCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 11.2 (2C, COCHCH_3), 18.9 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 19.8 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.8 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 32.8 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 39.9 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 40.7 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 44.1 (2C, $\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$), 45.4

(2C, COCHCH₃), 215.5 (2C, CO).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (1) [M⁺], 153 (100), 97 (32), 69 (93), 55 (89).

Mischung der beiden Diastereomere **118a** und **118b**:

DC [Kieselgel, PE/EA (10:1)]: R_f = 0.26.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2873 (m), 1706 (s), 1463 (m), 1386 (w), 1370 (w), 1235 (w), 1017 (w), 976 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 201 (2.77), 232 (2.16), 288 (1.89).

HREIMS ber. für C₂₀H₃₄O₂: 306.25588, gef. 306.25884.

Diastereomer **118c**:

DC [Kieselgel, PE/EA (10:1)]: R_f = 0.18.

$[\alpha]_D^{23}$ -16.0 (c 1.00, CHCl₃).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.92 [d, ³ J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 0.93 [d, ³ J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.09 (d, ³ J = 6.9 Hz, 6H, COCHCH₃), 1.40-1.55 [m, 2H, CH(CH₃)₂], 1.66-1.75 (m, 8H, COCH₂CHCH₂CH, COCH₂CHCH₂CH, COCH₂CHCH₂CH), 2.35-2.46 (m, 6H, COCH₂CHCH₂CH, COCHCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.4 (2C, COCHCH₃), 20.1 [2C, CH(CH₃)₂], 20.3 [2C, CH(CH₃)₂], 25.2 (2C, COCH₂CHCH₂CH), 30.7 [2C, CH(CH₃)₂], 40.8 (2C, COCH₂CHCH₂CH), 40.9 (2C, COCH₂CHCH₂CH), 43.0 (2C, COCH₂CHCH₂CH), 46.7 (2C, COCHCH₃), 214.6 (2C, CO).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (1) [M⁺], 263 (1), 245 (1), 234 (30), 153 (100), 97 (24), 83 (30), 69 (57), 55 (53).

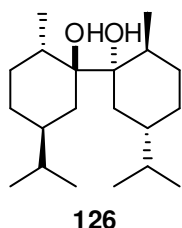
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2933 (m), 2879 (m), 1706 (s), 1459 (w), 1384 (w), 1371 (w), 1257 (w), 1221 (w), 1145 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 201 (2.66), 287 (1.91).

HREIMS ber. für C₂₀H₃₄O₂: 306.2559, gef. 306.2583.

Schmelzpunkt: 51-54 °C.

(1*S*,1'*S*,2*S*,2'*S*,5*S*,5'*S*)-5,5'-Diisopropyl-2,2'-dimethylbi(cyclohexan)-1,1'-diol
(126)



Frisch geraspелtes Mischmetall (600 mg, 4.29 mmol, 1.43 Äq.) wurde unter Ar-Atmosphäre zusammen mit SmI_2 (0.1 M in THF, 6.0 mL, 0.60 mmol, 0.20 Äq.) vorgelegt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde Geranyl bromid (**124**) (780 mg, 3.59 mmol, 1.20 Äq.) und Tetrahydrocarvon **108** (462 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) ganz langsam zugetropft und 6 h bei RT gerührt. Anschließend wurde nochmals Geranyl bromid **124** (250 mg, 1.15 mmol, 0.38 Äq.) zugegeben und für 16 h gerührt. Es wurde 1 M HCl zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE \rightarrow PE/EA (40:1)] wurde Homodimer **126** (80 mg, 0.26 mmol, 17% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA (20:1)]: $R_f = 0.29$.

$[\alpha]_D^{23} +15.8$ (c 0.38, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.86$ [d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.87 [d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.91 - 0.94 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 0.96 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, CHCH_3), 1.38 - 1.45 [m, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$], 1.56 - 1.61 (m, 2H, CHCH_3), 1.63 - 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.78 (d, $^2J = 13.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 2.15 (s, 2H, OH).

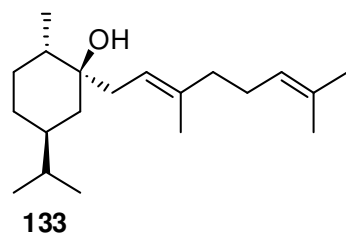
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 17.5$ (2C, CHCH_3), 19.3 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.2 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.7 (2C, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 32.1 (2C, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 32.7 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 36.6 (2C, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 37.2 (2C, CHCH_3), 39.2 (2C, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 78.0 (2C, COH).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 267 (12) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 249 (7), 205 (2), 155 (100), 137 (61), 111 (61), 95 (21), 81 (26).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3444$ (br), 2955 (s), 2925 (s), 2871 (s), 1465 (m), 1384 (s), 1368 (s), 1312 (w), 1261 (w), 1226 (w), 1161 (w), 1140 (w), 1120 (w), 1093 (w), 1049 (m), 1016 (m), 996 (m), 986 (s), 972 (s), 958 (s), 887 (m), 851 (w), 803 (w), 760 (w), 708 (w), 664 (m).

HREIMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$: 267.2324, gef. 267.2330.

Schmelzpunkt: 67-69 °C.

(1*R*,2*S*,5*S*)-1-[(*E*)-3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohexanol (133)

Tetrahydrocarvon **108** (240 mg, 1.56 mmol, 1.00 Äq.) und Geranylstannan **132** (2.66 g, 6.24 mmol, 4.00 Äq.) wurden unter Ar-Atmosphäre in trockenem DCM (10 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wurde BCl₃ (1.0 M in Hexan, 1.72 mL, 1.72 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und 10 min bei -78 °C gerührt. Dann wurde auf ges.

NaHCO₃-Lösung gegossen, dreimal mit DCM extrahiert, mit wässriger KF-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1)] wurden **133** (140 mg, 0.48 mmol, 31% d. Th.) und **15** (100 mg, 0.34 mmol, 22% d. Th.) als farblose Öle isoliert. Zudem konnte eine Mischfraktion von **133** und **15** (110 mg, 0.38 mmol, 24% d. Th.) im Verhältnis von 1:2.6 erhalten werden.

DC [Kieselgel, PE/EA (20:1)]: $R_f = 0.30$.

$[\alpha]_D^{25} -11.8$ (c 0.27, CHCl₃).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 0.84 [d, 3J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, 3J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.88 (d, 3J = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 0.89-0.92 (m, 1H, CH₂CHCH₂CH₂), 1.07 (dd, 2J = 12.9 Hz, 3J = 12.9 Hz, 1H, CH₂CHCH₂CH₂), 1.20 (s, 1H, OH), 1.30-1.42 [m, 4H, CHCH(CH₃)₂, CH₂CHCH₂CH₂, CHCH₃, CH(CH₃)₂], 1.46-1.49 (m, 1H, CH₂CHCH₂CH₂), 1.59-1.67 (m, 2H, CH₂CHCH₂CH₂, CH₂CHCH₂CH₂), 1.61 [s, 3H, C(CH₃)₂], 1.68 [s, 3H, C(CH₃)₂], 1.74 (s, 3H, CHCCH₃), 2.04-2.08 [m, 4H, CCH₂CH₂, CCH₂CH₂], 2.11 [dd, 2J = 14.4 Hz, 3J = 7.3 Hz, 1H, C(OH)CH₂CHC], 2.29 [dd, 2J = 14.4 Hz, 3J = 7.9 Hz, 1H, C(OH)CH₂CHC], 5.11-5.12 [m, 1H, CH₂CHC(CH₃)₂], 5.17 [t, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH₂CHCCH₃].

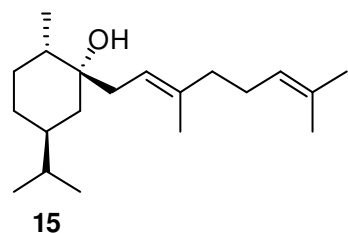
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 14.9 (CHCH₃), 17.6 [C(CH₃)₂], 19.4 [CH(CH₃)₂], 20.0 [CH(CH₃)₂], 23.7 (CHCCH₃), 25.7 [C(CH₃)₂], 26.5 (CCH₂CH₂), 29.0 (CH₂CHCH₂CH₂), 30.8 (CH₂CHCH₂CH₂), 32.1 (CCH₂CH₂), 32.6 [CH(CH₃)₂], 38.1 (CHCH₃), 38.8 (CH₂CHCH₂CH₂), 39.1 (CH₂CHCCH₂), 40.7 (CH₂CHCH₂CH₂), 73.8 (COH), 119.9 (CHCCH₃), 124.2 [CHC(CH₃)₂], 131.7 [CHC(CH₃)₂], 138.1 (CHCCH₃).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 (1.5) [M-H₂O]⁺, 231 (3), 205 (2), 155 (100), 137 (88), 123 (22), 95 (21).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3468 (br), 2958 (s), 2924 (s), 2872 (s), 2359 (w), 1671 (w), 1445 (s), 1376 (s), 1242 (m), 1156 (m), 1107 (m), 1049 (m), 985 (s), 848 (m), 804 (m), 448 (w).

HREIMS ber. für C₂₀H₃₄ [M-H₂O]⁺: 274.2661, gef. 274.2637.

(1S,2S,5S)-1-[(E)-3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohexanol (15)



DC [Kieselgel, PE/EA (20:1)]: $R_f = 0.27$.

$[\alpha]_D^{25} -19.5$ (c 0.13, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.84$ [d, $^3J = 5.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.85 [d, $^3J = 5.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.88 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.87-0.91 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.09 (dd, $^2J = 1.1$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.30-1.41 (m, 5H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$, CHCH_3 , $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, OH), 1.44-1.49 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.56-1.60 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.64-1.67 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.60 [d, $^4J = 0.81$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.62 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 3H, CHCCH_3), 1.67 [d, $^4J = 1.1$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.02-2.13 [m, 5H, $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHC}$, CCH_2CH_2 , CCH_2CH_2], 2.27 [dd, $^2J = 14.0$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHC}$], 5.07 [m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$], 5.17 [dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$].

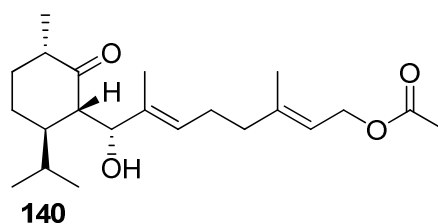
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (0.01) [M^+], 274 (8), 231 (7), 205 (20), 155 (95), 149 (13), 138/137 (33/100), 123 (37), 109 (11), 95 (65), 81 (37), 69 (30).

3 Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.2

3-Hydroxyalkylierungen : Allgemeine Arbeitsvorschrift

Unter Ar-Atmosphäre wurde $\text{NH}(i\text{Pr})_2$ in THF auf 0 °C gekühlt und $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan) zugegeben. Nach 15 min bei 0 °C wurde auf -78 °C gekühlt. Nach 10 min wurde das Carvon-Derivat zugegeben und 0.5–1 h gerührt. Anschließend wurde der Aldehyd gelöst in THF zugegeben und 2–7.5 h gerührt. Dann wurde Essigsäure zugegeben, ließ langsam auf RT erwärmen und verdünnte mit ges. NH_4Cl -Lösung. Nach dreimaliger Extraktion mit Et_2O wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA] wurden folgende Hydroxyalkylierungs-Produkte erhalten. (*: Gesamtausbeute aller Diastereomeren; Verhältnis der Diastereomere im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt; **: isolierte Verbindung)

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-8-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (**140**)



$\text{NH}(i\text{Pr})_2$ (0.68 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

$n\text{-BuLi}$ (1.95 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.)

Tetrahydrocarvon **108** (500 mg, 3.25 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **139** (1.02 g, 4.87 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL), 2.5 h

Essigsäure (0.3 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (7:1)]

140: ca. 7%, 1:1-Mischung mit Aldehyd **139**.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.46$.

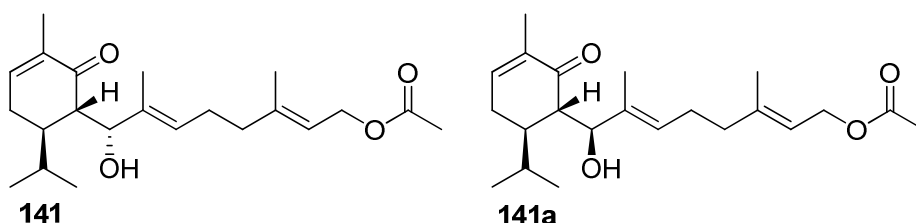
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ [d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.96 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, COCHCH_3), 0.98 [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.27-1.32 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.43-1.54 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.59 (s, 3H, CHOHCCH_3), 1.74 (s, 3H, CH_2CCH_3), 1.79-1.85 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.93-2.01 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.05 (s, 3H, OCOCH_3), 2.08-2.26 (m, 5H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, CCH_2CH_2 , CCH_2CH_2), 2.41-2.46 (m, 1H, COCHCH_3), 2.47-2.53 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.56-2.59 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 3.85 (d, $^3J = 11.0$ Hz, 1H, OH), 4.09 (d, $^3J = 11.2$ Hz, 1H, CHOH), 4.58 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, CHCH_2O), 5.31-5.35 (m, 1H, CHCH_2O), 5.37-5.41

(m, 1H, CHCH₂CH₂C).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CHOHCCH₃), 14.1 (COCHCH₃), 15.0 [CH(CH₃)₂], 16.4 (CH₂CCH₃), 21.0 (OCOCH₃), 21.4 [CH(CH₃)₂], 23.7 (CHCHCH₂CH₂), 26.1 (CCH₂CH₂), 27.3 [CH(CH₃)₂], 36.3 (CHCHCH₂CH₂), 39.1 (CCH₂CH₂), 46.4 (COCHCH₃), 48.2 (CHCHCH₂CH₂), 55.4 (CHCHCH₂CH₂), 61.3 (CHCH₂O), 72.6 (CHOH), 118.5 (CHCH₂O), 123.7 (CHCH₂CH₂C), 136.3 (CHOHCCH₃), 142.0 (CH₂CCH₃), 171.0 (OCOCH₃), 218.1 (CO).

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-8-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (141**)**

(8*S*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-8-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (141a**)**



NH(*i*Pr)₂ (0.80 mL, 5.70 mmol, 1.50 Äq.) in THF (7.0 mL)

n-BuLi (2.28 mL, 5.70 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **109** (580 mg, 3.80 mmol, 1.00 Äq.), 45 min

Aldehyd **139** (1.20 g, 5.70 mmol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL), 7.5 h

Essigsäure (0.33 mL, 5.70 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (5:1)]

2 Diastereomere (**141**, **141a**) (1.19 g, 3.29 mmol, 87% d. Th.) im Verhältnis 25:4.*

Diastereomer **141**: farbloses Öl (1.03 g, 2.85 mmol, 75% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.16.

$[\alpha]_D^{25}$ -55.8 (*c* 0.22, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [d, ³*J* = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.88 [d, ³*J* = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.46-1.49 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.60-1.64 [m, 4H, CH(CH₃)₂, CHOHCCH₃], 1.71 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.78-1.79 (m, 3H, COCCH₃), 2.06 (s, 3H, OCOCH₃), 2.09-2.13 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.19-2.23 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.25-2.28 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.39-2.48 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.51 (br, 1H, OH), 2.56 (dd, ³*J* = 10.0 Hz, ³*J* = 1.7 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.14 (d, ³*J* = 10.0 Hz, 1H, CHOH), 4.58 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 1H, CH₂O), 5.32-5.36 (m, 1H, CCHCH₂O), 5.41-5.45 (m, 1H, CCHCH₂CH₂), 6.61-6.64 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 10.0 (CHOHCCH_3), 15.8 (COCCH_3), 16.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 20.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.0 (OCOCH_3), 21.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.4 (CHCHCH_2), 25.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 29.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 42.4 (CHCHCH_2), 52.9 (CHCHCH_2), 61.3 ($\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$), 77.7 (CHOHCCH_3), 118.7 ($\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$), 129.0 (CHCH_2CH_2), 134.7 (COCCH_3), 135.5 (CHOHCCH_3), 141.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 143.5 (CHCH_2CHCH), 171.1 (OCOCH_3), 202.1 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (6) [M^+], 259 (10), 241 (23), 235 (20), 211 (6), 153 (11), 152 (38), 150 (37), 109 (100), 82 (62), 43 (76).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3483 (br), 2957 (m), 2925 (m), 2896 (m), 1737 (s), 1671 (s), 1437 (m), 1366 (s), 1229 (s), 1021 (s), 955 (m), 857 (w), 567 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 (4.08), 234 (3.82), 327 (2.08).

HREIMS ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$: 362.2457, gef. 362.2461.

Diastereomer **141a**: farbloses Öl (160 mg, 0.44 mmol, 12% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.22.

$[\alpha]_D^{25}$ -9.2 (c 0.22, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.89 [d, 3J = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.61 (s, 3H, CHOHCCH_3), 1.64-1.73 [m, 7H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, COCCH_3], 1.98-2.05 (m, 6H, OCOCH_3 , CHCHCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.07-2.16 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.20-2.27 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.53-2.61 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.66 (dd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CHCHCH_2), 2.88 (br, 1H, OH), 4.26 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CHOH), 4.57 (d, 3J = 7.1 Hz, 2H, CH_2O), 5.22-5.26 (m, 1H, $\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 5.30-5.34 (m, 1H, CCHCH_2O), 6.61 (br, 1H, CHCH_2CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 11.8 (CHOHCCH_3), 15.9 (COCCH_3), 16.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 19.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.0 (OCOCH_3), 25.3 (CHCHCH_2), 25.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 29.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 40.8 (CHCHCH_2), 53.1 (CHCHCH_2), 61.3 ($\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$), 77.7 (CHOHCCH_3), 118.6 ($\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$), 127.3 (CHCH_2CH_2), 135.5 (COCCH_3), 136.3 (CHOHCCH_3), 141.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 143.6 (CHCH_2CHCH), 171.1 (OCOCH_3), 202.4 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (2) [M^+], 152 (43), 150 (25), 121 (26), 109 (100), 93 (22), 85 (25), 84 (60), 82 (90), 81 (50), 67 (23), 55 (45).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3465 (br), 2957 (m), 2925 (m), 1737 (s), 1667 (s), 1438 (m), 1366 (s), 1230 (s), 1022 (s), 954 (m), 857 (w), 733 (w), 607 (w), 567 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 203 (4.13), 238 (3.87).

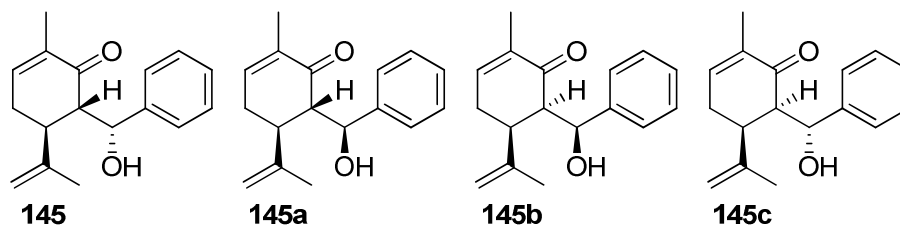
HREIMS ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$: 362.2457, gef. 362.2464.

(5*S*,6*S*)-6-[(*R*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (**145**)

(5*S*,6*S*)-6-[(*S*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (**145a**)

(5*S*,6*R*)-6-[(*S*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (**145b**)

(5*S*,6*R*)-6-[(*R*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (**145c**)



NH(*i*Pr)₂ (0.70 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (2.00 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Carvon (**18**) (500 mg, 3.33 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Benzaldehyd (**143**) (0.51 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL), 3.5 h

Essigsäure (0.29 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (7:1)]

4 Diastereomere (**145**, **145a**, **145b**, **145c**) (550 mg, 2.15 mmol, 64% d. Th.) im Verhältnis 32:28:2:2.* Trennung von Diastereomer **145** und **145c** mit HPLC [Hexan/EA (90:10); LiChrosorb Si-100 (5 µm)]

Diastereomer **145**: farbloses Öl (40 mg, 0.16 mmol, 5% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (7:1)]: *R_f* = 0.24.

$[\alpha]_D^{25}$ -27.3 (*c* 2.0, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 (m, 3H, CH₂CCH₃), 1.74-1.75 (m, 3H, COCCH₃), 2.26-2.41 (m, 2H, CHCHCH₂CH), 2.53-2.59 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 3.02 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ³*J* = 11.4 Hz, 1H, CHCHCH₂CH), 4.79 (m, 1H, CH₂CCH₃), 4.86 (dd, ³*J* = 4.7 Hz, ³*J* = 9.5 Hz, 1H, CHOH), 4.92-4.93 (m, 1H, CH₂CCH₃), 5.01 (d, ³*J* = 9.5 Hz, 1H, OH), 6.69-6.72 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 7.22-7.30 (m, 5H, *o*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.6 (COCCH₃), 19.3 (CH₂CCH₃), 31.0 (CHCHCH₂CH), 44.1 (CHCHCH₂CH), 54.0 (CHCHCH₂CH), 74.7 (CHOH), 114.1 (CH₂CCH₃), 127.6 (2C, *o*-Ph-C), 127.5 (*p*-Ph-C), 128.0 (2C, *m*-Ph-C), 136.0 (COCCH₃), 141.6 (Ph-C_q), 145.0 (CH₂CCH₃), 145.4 (CHCHCH₂CH), 202.5 (CO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 256 (12) [M⁺], 238 (8), 187 (8), 154 (15), 150 (100), 147 (40), 135 (75), 121 (30).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3440 (br), 3066 (w), 3029 (w), 2922 (m), 2854 (w), 1642 (s), 1494 (w), 1451 (m), 1435 (m), 1375 (m), 1239 (w), 1197 (w), 1069 (w), 1043 (m), 1003 (m), 894 (m), 757 (s), 700 (s), 592 (m), 571 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.03), 241 (3.79), 324 (2.01).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₀O₂: 256.1463, gef. 256.1453.

Diastereomer **145a**: farbloses Öl (140 mg, 0.55 mmol, 16% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (7:1)]: R_f = 0.17.

$[\alpha]_D^{25}$ -66.8 (c 0.96, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.70 (s, 3H, CH₂CCH₃), 1.76 (dd, ⁴ J = 3.5 Hz, ⁵ J = 1.9 Hz, 3H, COCCH₃), 2.43-2.48 (m, 2H, CHCHCH₂CH), 2.71-2.76 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 2.93 (dd, ³ J = 5.1 Hz, ³ J = 8.3 Hz, 1H, CHCHCH₂CH), 3.18-3.21 (m, 1H, OH), 4.82-4.85 (m, 2H, CH₂CCH₃, CHOH), 4.87-4.88 (m, 1H, CH₂CCH₃), 6.67-6.69 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 7.24-7.28 (m, 1H, *p*-Ph-*H*), 7.33-7.40 (m, 4H, *o*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.7 (COCCH₃), 20.1 (CH₂CCH₃), 29.5 (CHCHCH₂CH), 44.7 (CHCHCH₂CH), 56.1 (CHCHCH₂CH), 72.9 (CHOH), 113.5 (CH₂CCH₃), 126.0 (2C, *o*-Ph-C), 127.3 (*p*-Ph-C), 128.4 (2C, *m*-Ph-C), 135.4 (COCCH₃), 143.2 (Ph-C_q), 143.5 (CHCHCH₂CH), 145.0 (CH₂CCH₃), 201.2 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (5) [M⁺], 238 (4), 187 (9), 150 (24), 135 (18), 108 (32), 105 (85), 82 (100), 77 (93), 54 (42), 51 (30).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3453 (br), 3064 (w), 3028 (w), 2973 (w), 2921 (w), 1655 (s), 1494 (w), 1451 (m), 1368 (m), 1201 (w), 1121 (w), 1093 (w), 1078 (w), 1044 (s), 981 (w), 893 (m), 835 (w), 766 (m), 747 (m), 699 (s), 619 (w), 569 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.07), 238 (3.82), 326 (1.99).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₀O₂: 256.1463, gef. 256.1466.

Diastereomer **145b**: farbloser Feststoff (20 mg, 0.078 mmol, 2% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (7:1)]: R_f = 0.33.

$[\alpha]_D^{25}$ -21.8 (c 0.77, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 3H, CH₂CCH₃), 1.84 (ddd, ⁴ J = 2.6 Hz, ⁵ J = 1.4 Hz, ⁵ J = 1.4 Hz, 3H, COCCH₃), 2.19-2.22 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 2.26-2.32 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 2.50-2.59 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 2.82 (dd, ³ J = 4.9 Hz, ³ J = 8.9 Hz, 1H, CHCHCH₂CH), 4.51 (s, 1H, CH₂CCH₃), 4.67 (br, 1H, OH), 4.89 (s, 1H, CH₂CCH₃), 5.16 (dd, ³ J = 1.1 Hz, ³ J = 8.9 Hz, 1H, CHOH), 6.57-6.59 (m, 1H,

CHCHCH₂CH), 7.72-7.35 (m, 5H, *o*-Ph-H, *m*-Ph-H, *p*-Ph-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.6 (COCCH₃), 23.1 (CH₂CCH₃), 31.2 (CHCHCH₂CH), 43.0 (CHCHCH₂CH), 56.4 (CHCHCH₂CH), 73.3 (CHOH), 114.0 (CH₂CCH₃), 127.1 (2C, *o*-Ph-C), 127.9 (*p*-Ph-C), 128.3 (2C, *m*-Ph-C), 135.8 (COCCH₃), 141.1 (Ph-C_q), 143.1 (CHCHCH₂CH), 143.3 (CH₂CCH₃), 203.7 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (18) [M⁺], 238 (32), 223 (10), 187 (10), 150 (100), 135 (62), 121 (22), 115 (18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3472 (m), 3092 (w), 3060 (w), 3033 (w), 2952 (w), 2922 (m), 2852 (w), 1631 (s), 1452 (w), 1409 (m), 1378 (m), 1331 (w), 1256 (w), 1240 (w), 1200 (m), 1117 (w), 1079 (m), 1032 (m), 1005 (s), 953 (w), 893 (m), 777 (m), 758 (m), 700 (s), 651 (m), 618 (m), 564 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.03), 239 (3.84).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₀O₂: 256.1463, gef. 256.1471.

Schmelzpunkt: 150-153 °C.

Diastereomer **145c**: farbloses Öl (13 mg, 0.051 mmol, 2% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (7:1)]: R_f = 0.24.

$[\alpha]_D^{25}$ +27.7 (c 1.3, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.69-1.71 (m, 3H, COCCH₃), 1.88 (s, 3H, CH₂CCH₃), 2.43-2.46 (m, 2H, CHCHCH₂CH), 2.93 (dd, ³ J = 6.2 Hz, ³ J = 11.8 Hz, 1H, CHCHCH₂CH), 3.00 (d, ³ J = 3.9 Hz, 1H, OH), 3.15 (dd, ³ J = 6.4 Hz, ³ J = 6.7 Hz, 1H, CHCHCH₂CH), 4.89 (s, 1H, CH₂CCH₃), 5.02 (m, 1H, CH₂CCH₃), 5.06 (dd, ³ J = 4.4 Hz, ³ J = 6.5 Hz, 1H, CHOH), 6.57-6.61 (m, 1H, CHCHCH₂CH), 7.21-7.29 (m, 5H, *o*-Ph-H, *m*-Ph-H, *p*-Ph-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (COCCH₃), 22.4 (CH₂CCH₃), 28.6 (CHCHCH₂CH), 43.3 (CHCHCH₂CH), 56.4 (CHCHCH₂CH), 72.3 (CHOH), 112.6 (CH₂CCH₃), 126.7 (2C, *o*-Ph-C), 127.8 (*p*-Ph-C), 128.3 (2C, *m*-Ph-C), 135.9 (COCCH₃), 142.0 (Ph-C_q), 143.5 (CHCHCH₂CH), 146.9 (CH₂CCH₃), 200.3 (CO).

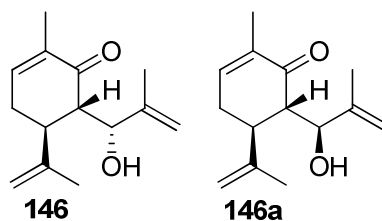
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (4) [M⁺], 238 (10), 223 (8), 187 (10), 150 (55), 135 (52), 121 (20), 109 (60), 105 (100), 91 (24), 82 (63), 77 (95), 54 (28).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3463 (br), 3086 (w), 3064 (w), 3030 (w), 2922 (m), 2855 (w), 1666 (s), 1494 (w), 1452 (m), 1375 (m), 1192 (w), 1105 (m), 1078 (m), 1041 (m), 1024 (m), 893 (m), 803 (w), 765 (m), 700 (s), 559 (m), 535 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.95), 238 (3.74), 297 (2.65).

(5*S*,6*S*)-6-[(1*R*)-1-Hydroxy-2-methylallyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (146)

(5*S*,6*S*)-6-[(1*S*)-1-Hydroxy-2-methylallyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (146a)



NH(*i*Pr)₂ (0.70 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (2.00 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Carvon (**18**) (500 mg, 3.33 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Methacrolein (**134**) (0.41 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL), 3.5 h

Essigsäure (0.29 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (6:1)]

2 Diastereomere (**146**, **146a**) (726 mg, 3.30 mmol, 98% d. Th.) im Verhältnis 33:1.*

Diastereomer **146**: farbloses Öl (550 mg, 250 mmol, 75%).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: *R_f* = 0.23.

$[\alpha]_D^{25} +1.76$ (*c* 1.31, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 (s, 3H, CHCH₂CHCCH₃), 1.77-1.79 (m, 6H, CHOHCCCH₃, COCCH₃), 2.35-2.56 (m, 2H, CHCHCH₂CH), 2.66-2.71 (m, 2H, CHCHCH₂CH, OH), 2.78 (dd, ³*J* = 6.1 Hz, ³*J* = 12.3 Hz, 1H, CHCHCH₂CH), 4.20 (dd, ³*J* = 6.4 Hz, ³*J* = 6.4 Hz, 1H, CHOH), 4.79-4.80 (m, 1H, CHCH₂CHCCH₂), 4.86-4.87 (m, 1H, CHCH₂CHCCH₂), 4.97-4.98 (m, 1H, CHOHCCCH₂), 5.02 (m, 1H, CHOHCCCH₂), 6.66-6.69 (m, 1H, CHCHCH₂CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (COCCH₃), 17.7 (CHOHCCH₃), 20.5 (CHCH₂CHCCH₃), 28.7 (CHCH₂CHCH), 44.1 (CHCH₂CHCH), 52.5 (CHCH₂CHCH), 74.7 (CHOH), 112.5 (CHOHCCH₂), 113.3 (CHCH₂CHCCH₂), 135.1 (COCCH₃), 143.4 (CHCH₂CHCH), 145.4 (CHCH₂CHCCH₂), 145.9 (CHOHCCH₂), 201.2 (CO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 220 (3) [*M*⁺], 150 (23), 135 (18), 108 (30), 93 (30), 82 (100), 70 (25), 54 (40).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3459 (br), 3076 (w), 2973 (w), 2946 (w), 2920 (w), 1654 (s), 1445 (m), 1369 (m), 1207 (m), 1095 (w), 1050 (s), 893 (s), 837 (w), 567 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 201 (3.77), 239 (3.78), 324 (2.03).

HREIMS ber. für C₁₄H₂₀O₂: 220.1463, gef. 220.1461.

Diastereomer **146a**: in Mischung mit Diastereomer **146**.

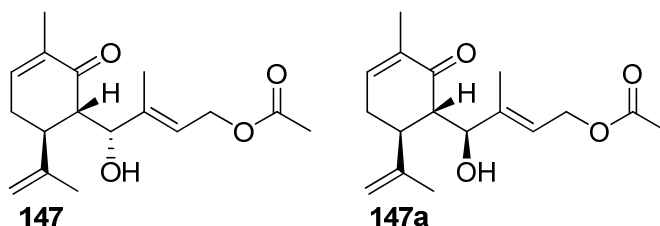
DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.28$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (s, 3H, CHOHCCH_3), 1.73 (s, 3H, $\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.75 (s, 3H, COCCH_3), 2.36-2.46 (m, 2H, CHCHCH_2CH), 2.73-2.77 (m, 1H, CHCHCH_2CH), 2.74-2.77 (m, 1H, CHCHCH_2CH), 4.13 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, OH), 4.27 (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CHOH), 4.76-4.77 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_2$), 4.83-4.85 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_2$, CHOHCCH_2), 4.89-4.91 (m, 1H, CHOHCCH_2), 6.73-6.78 (m, 1H, CHCHCH_2CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.8$ (COCCH_3), 19.1 (CHOHCCH_3), 19.8 ($\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_3$), 30.1 (CHCH_2CHCH), 43.4 (CHCH_2CHCH), 51.5 (CHCH_2CHCH), 76.3 (CHOH), 113.2 ($\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_2$), 114.5 (CHOHCCH_2), 135.7 (COCCH_3), 144.8 (CHOHCCH_2), 145.2 ($\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_2$), 145.9 (CHCH_2CHCH), 202.3 (CO).

(4*R*,2*E*)-4-Hydroxy-3-methyl-4-[(1*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-enyl]but-2-enylacetat (147**)**

(4*S*,2*E*)-4-Hydroxy-3-methyl-4-[(1*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-enyl]but-2-enylacetat (147a**)**



$\text{NH}(\text{iPr})_2$ (0.70 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

$n\text{-BuLi}$ (2.00 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Carvon (**18**) (500 mg, 3.33 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **144** (710 mg, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL), 3.0 h

Essigsäure (0.3 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (3:1)]

2 Diastereomere (**147**, **147a**) (720 mg, 2.46 mmol, 74% d. Th.) im Verhältnis 23:2.*

Diastereomer **147**: farbloses Öl (620 mg, 2.12 mmol, 64% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: $R_f = 0.33$.

$[\alpha]_D^{25} -12.2$ (c 1.64, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.72$ (m, 3H, CH_2CCH_3), 1.73 (s, 3H, CHOHCCH_3), 1.78 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 3H, COCCH_3), 2.05 (s, 3H, COCH_3), 2.35-2.56 (m, 2H, CHCH_2CHCH), 2.65-2.72 (m, 2H, CHCH_2CHCH , CHCH_2CHCH), 2.79 (d, $^3J = 6.0$ Hz,

^1H , OH), 4.17 (dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1H, CHOH), 4.59-4.73 (m, 2H, CH₂O), 4.77 (s, 1H, CH₂CCH₃), 4.86 (s, 1H, CH₂CCH₃), 5.63-5.68 (m, 1H, CHCH₂O), 6.68 (ddd, $^3J = 4.1$ Hz, $^3J = 4.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, CHCH₂CHCH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.0$ (CHOHCCH₃), 15.8 (COCCH₃), 20.7 (CH₂CCH₃), 20.9 (COCH₃), 28.4 (CHCH₂CHCH), 43.8 (CHCH₂CHCH), 52.5 (CHCH₂CHCH), 60.9 (CH₂O), 75.7 (CHOH), 113.2 (CH₂CCH₃), 121.3 (CHCH₂O), 135.1 (COCCH₃), 141.9 (CHOHC), 143.6 (CHCH₂CHCH), 145.3 (CH₂CCH₃), 170.9 (COCH₃), 201.1 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (1) [M⁺], 232 (4), 150 (23), 135 (18), 121 (10), 108 (23), 93 (22), 82 (100), 71 (23), 54 (37), 42.8 (63).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3480$ (br), 2923 (w), 1736 (s), 1661 (s), 1439 (m), 1367 (m), 1229 (s), 1090 (w), 1021 (s), 959 (m), 894 (m), 836 (m), 755 (w), 607 (m), 575 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.93), 239 (3.77), 325 (1.99).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₄O₄: 292.1675, gef. 292.1667.

Diastereomer **147a**: farbloses Öl (35 mg, 0.12 mmol, 4% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: $R_f = 0.40$.

$[\alpha]_D^{25} -12.2$ (c 0.49, CHCl₃).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.63$ -1.64 (m, 3H, CHOHCCCH₃), 1.72 (dd, $^4J = 0.7$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 3H, CH₂CCH₃), 1.77 (dd, $^4J = 3.6$ Hz, $^5J = 1.6$ Hz, 3H, COCCCH₃), 2.04 (s, 3H, COCH₃), 2.29-2.54 (m, 2H, CHCH₂CHCH), 2.65-2.78 (m, 2H, CHCH₂CHCH, CHCH₂CHCH), 4.14 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, OH), 4.29 (dd, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, CHOH), 4.59 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, CH₂O), 4.74 (m, 1H, CH₂CCH₃), 4.83-4.85 (m, 1H, CH₂CCH₃), 5.45-5.50 (m, 1H, CHCH₂O), 6.73-6.77 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.0$ (CHOHCCH₃), 15.9 (COCCH₃), 20.0 (CH₂CCH₃), 20.9 (COCH₃), 30.0 (CHCH₂CHCH), 43.0 (CHCH₂CHCH), 51.4 (CHCH₂CHCH), 60.8 (CH₂O), 77.3 (CHOH), 113.1 (CH₂CCH₃), 122.8 (CHCH₂O), 135.7 (COCCH₃), 140.4 (CHOHC), 144.9 (CHCH₂CHCH), 145.1 (CH₂CCH₃), 170.9 (COCH₃), 202.0 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (2) [M⁺], 232 (8), 215 (10), 150 (74), 135 (67), 121 (26), 109 (60), 82 (100), 71 (35), 54 (43).

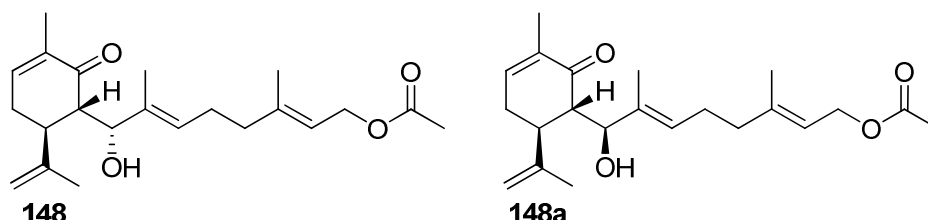
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3460$ (br), 3082 (w), 2972 (w), 2924 (w), 1737 (s), 1661 (s), 1439 (m), 1368 (m), 1230 (s), 1022 (s), 958 (m), 894 (m), 578 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 201 (3.95), 240 (3.80), 323 (2.02).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₄O₄: 292.1675, gef. 292.1666.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-8-[(1*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-enyl]octa-2,6-dienylacetat (148)

(8*S*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-8-[(1*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-enyl]octa-2,6-dienylacetat (148a)



NH(*i*Pr)₂ (0.70 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (2.00 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Carvon (**18**) (500 mg, 3.33 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **139** (1.03 g, 4.88 mmol, 1.47 Äq.) in THF (6.0 mL), 3.0 h

Essigsäure (0.29 mL, 5.00 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (4:1)]

2 Diastereomere (**148**, **148a**) (621 mg, 1.73 mmol, 53% d. Th.) im Verhältnis 13:2.*

Diastereomer **148**: farbloses Öl (360 mg, 1.00 mmol, 31% d. Th.).** (Ausbeute konnte auf 85% verbessert werden, wobei **148** nicht isoliert wurde)

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: *R_f* = 0.17.

[α]_D²⁵ +11.2 (*c* 1.15, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.65 (s, 3H, CHOHCCCH₃), 1.71 (s, 6H, OCH₂CHCCCH₃, CHCHCCCH₃), 1.78 (s, 3H, COCCCH₃), 2.04 (s, 3H, COCH₃), 2.08-2.26 (m, 4H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.32-2.39 (m, 1H, CHCH₂CHCH), 2.47-2.54 (m, 2H, CHCH₂CHCH, CHCH₂CHCH), 2.62 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1H, CHCH₂CHCH), 2.72 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 1H, OH), 4.14 (d, ³*J* = 4.0 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1H, CHOH), 4.57 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂O), 4.68 (s, 1H, CHCHCCCH₂), 4.81 (m, 1H, CHCHCCCH₂), 5.31-5.37 (m, 1H, CHCH₂O), 5.43-5.47 (m, 1H, CHOHCCCH), 6.64-6.66 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 10.6 (CHOHCCCH₃), 15.8 (COCCCH₃), 16.2 (OCH₂CHCCCH₃), 20.9 (COCH₃), 21.4 (CHCHCCCH₃), 25.6 (CH₂CH₂CCH₃), 27.2 (CHCH₂CHCH), 38.8 (CH₂CH₂CCH₃), 42.8 (CHCH₂CHCH), 52.9 (CHCH₂CHCH), 61.2 (CH₂O), 77.2 (CHOH), 112.3 (CHCHCCCH₂), 118.7 (OCH₂CH), 128.2 (CHOHCCCH), 134.6 (COCCCH₃), 135.6 (CHOHCCCH), 141.4 (OCH₂CHC), 143.0 (CHCH₂CHCH), 145.4 (CHCHCCCH₂), 171.0 (COCH₃), 201.2 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 383/384 (100/24) $[M+Na]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3490 (br), 3083 (w), 2971 (w), 2922 (w), 1736 (s), 1664 (m), 1439 (m), 1366 (m), 1230 (s), 1021 (s), 955 (m), 893 (m), 607 (w), 574 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.14), 235 (3.79), 315 (2.28).

HRESIMS ber. für $C_{22}H_{32}O_4Na$ $[M+Na]^+$: 383.2199, gef. 383.2192.

Diastereomer **148a**: farbloses Öl (60 mg, 0.17 mmol, 5% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: R_f = 0.23.

$[\alpha]_D^{25}$ -7.7 (c 0.61, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (d, 4J = 0.9 Hz, 3H, $CHOHCCH_3$), 1.69 (d, 4J = 0.7 Hz, 3H, OCH_2CHCCH_3), 1.72 (s, 3H, $CHCHCCH_3$), 1.76 (dd, 4J = 3.1 Hz, 5J = 1.5 Hz, 3H, $COCCH_3$), 2.03-2.19 (m, 4H, $CH_2CH_2CCH_3$, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.05 (s, 3H, $COCH_3$), 2.29-2.39 (m, 1H, $CHCH_2CHCH$), 2.43-2.54 (m, 1H, $CHCH_2CHCH$), 2.66-2.77 (m, 2H, $CHCH_2CHCH$, $CHCH_2CHCH$), 4.04 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, OH), 4.19 (d, 3J = 5.7 Hz, 3J = 7.3 Hz, 1H, $CHOH$), 4.57 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H, CH_2O), 4.72 (s, 1H, $CHCHCCH_2$), 4.82-4.83 (m, 1H, $CHCHCCH_2$), 5.22-5.27 (m, 1H, $CHOHCCH$), 5.30-5.35 (m, 1H, $CHCH_2O$), 6.71-6.74 (m, 1H, $CHCH_2CHCH$).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.5 ($CHOHCCH_3$), 15.9 ($COCCH_3$), 16.4 (OCH_2CHCCH_3), 20.1 ($CHCHCCH_3$), 21.0 ($COCH_3$), 25.7 ($CH_2CH_2CCH_3$), 29.6 ($CHCH_2CHCH$), 38.9 ($CH_2CH_2CCH_3$), 43.1 ($CHCH_2CHCH$), 51.7 ($CHCH_2CHCH$), 61.3 (CH_2O), 78.1 ($CHOH$), 112.9 ($CHCHCCH_2$), 118.6 (OCH_2CH), 128.6 ($CHOHCCH$), 135.2 ($CHOHCCH$), 135.7 ($COCCH_3$), 141.7 (OCH_2CHC), 144.5 ($CHCH_2CHCH$), 145.3 ($CHCHCCH_2$), 171.1 ($COCH_3$), 200.2 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 383/384 (100/21) $[M+Na]^+$.

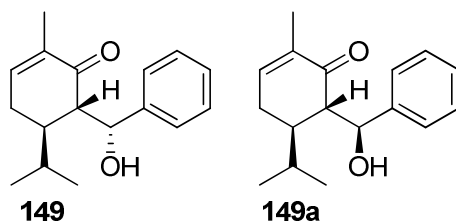
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3492 (br), 3083 (w), 2922 (w), 1736 (s), 1665 (m), 1440 (m), 1366 (m), 1230 (s), 1021 (s), 955 (m), 893 (m), 607 (w), 574 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.18), 239 (3.81).

HRESIMS ber. für $C_{22}H_{32}O_4Na$ $[M+Na]^+$: 383.2199, gef. 383.2191.

**(5*R*,6*S*)-6-[(*R*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon
(149)**

**(5*R*,6*S*)-6-[(*S*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon
(149a)**



NH(*i*Pr)₂ (0.69 mL, 4.94 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (1.97 mL, 4.94 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **109** (500 mg, 3.29 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Benzaldehyd (**143**) (0.50 mL, 4.94 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL), 3.5 h

Essigsäure (0.30 mL, 4.94 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (6:1)]

2 Diastereomere (**149**, **149a**) (643 mg, 2.49 mmol, 75% d. Th.) im Verhältnis 2:1.*

Diastereomer **149**: farbloses Öl (172 mg, 0.67 mmol, 20% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: *R_f* = 0.27.

$[\alpha]_D^{25} +19.0$ (*c* 1.37, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 [d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.78 [d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.37-1.42 (m, 1H, CCHCHCH₂), 1.65 [dq, ³*J* = 6.7 Hz, ³*J* = 13.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.81 (dt, ⁴*J* = 2.7 Hz, ⁵*J* = 1.5 Hz, 3H, COCCH₃), 2.20-2.26 (m, 1H, CCHCHCH₂), 2.42-2.51 (m, 1H, CCHCHCH₂), 2.81 (dd, ³*J* = 3.4 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, CCHCHCH₂), 3.02 (d, ³*J* = 4.1 Hz, 1H, OH), 4.80 (dd, ³*J* = 4.0 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, CHOH), 6.64-6.67 (m, 1H, CHCH₂CHCH), 7.28-7.34 (m, 1H, *p*-Ph-*H*), 7.35-7.38 (m, 4H, *o*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (COCCH₃), 20.1 [CH(CH₃)₂], 20.4 [CH(CH₃)₂], 25.6 (CCHCHCH₂), 29.3 [CH(CH₃)₂], 41.8 (CCHCHCH₂), 56.8 (CCHCHCH₂), 73.7 (CHOH), 126.4 (2C, *o*-Ph-*C*), 127.9 (*p*-Ph-*C*), 128.5 (2C, *m*-Ph-*C*), 134.9 (COCCH₃), 142.2 (Ph-*C_q*), 143.5 (CHCH₂CHCH), 201.9 (CO).

MS (ESI): *m/z* (%) = 281/282 (100/15) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3476 (br), 3064 (w), 3030 (w), 2957 (m), 2965 (m), 2925 (m), 2888 (w), 1663 (s), 1455 (m), 1382 (m), 1366 (m), 1316 (w), 1079 (m), 1052 (s), 1025 (m), 828 (m), 767 (m), 746 (m), 700 (s), 624 (m), 560 (m).

UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.99), 239 (3.78), 326 (2.14).

HRESIMS ber. für $C_{17}H_{22}O_2Na$ $[M+Na]^+$: 281.1518, gef. 281.1508.

Diastereomer **149a**: farbloses Öl (207 mg, 0.80 mmol, 24% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA (5:1)]: $R_f = 0.36$.

$[\alpha]_D^{23} -13.1$ (c 0.57, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.81$ [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.82 [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 1.70 - 1.71 (m, 3H, $COCCH_3$), 1.73 - 1.82 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$], 1.92 - 1.98 (m, 1H, $CCHCHCH_2$), 2.12 - 2.20 (m, 1H, $CCHCHCH_2$), 2.41 - 2.50 (m, 1H, $CCHCHCH_2$), 2.79 (dd, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, $CCHCHCH_2$), 4.07 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, OH), 4.99 (dd, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, CHOH), 6.64 - 6.67 (m, 1H, $CHCH_2CHCH$), 7.20 - 7.31 (m, 5H, *o*-Ph-H, *m*-Ph-H, *p*-Ph-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.7$ ($COCCH_3$), 18.5 [$CH(CH_3)_2$], 20.5 [$CH(CH_3)_2$], 25.3 ($CCHCHCH_2$), 28.8 [$CH(CH_3)_2$], 40.6 ($CCHCHCH_2$), 55.5 ($CCHCHCH_2$), 74.5 (CHOH), 126.5 (2C, *o*-Ph-C), 127.5 (*p*-Ph-C), 128.1 (2C, *m*-Ph-C), 135.5 ($COCCH_3$), 142.1 (Ph- C_q), 145.2 ($CHCH_2CHCH$), 202.0 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (4) $[M^+]$, 152 (37), 109 (64), 105 (84), 82 (100), 77 (85), 51 (28).

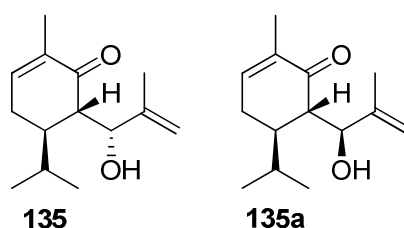
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3423$ (br), 3063 (w), 3028 (w), 2957 (m), 2925 (w), 2874 (w), 1647 (s), 1452 (m), 1433 (w), 1367 (m), 1178 (w), 1096 (w), 1080 (w), 1028 (s), 761 (m), 746 (m), 700 (s), 656 (w), 629 (w), 590 (m), 555 (m), 533 (s).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 205 (4.00), 240 (3.86), 330 (2.04).

HREIMS ber. für $C_{17}H_{22}O_2$: 258.1620, gef. 258.1612.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*)-1-Hydroxy-2-methylallyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (135)

(5*R*,6*S*)-6-[(1*S*)-1-Hydroxy-2-methylallyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (135a)



$NH(iPr)_2$ (1.11 mL, 7.89 mmol, 1.50 Äq.) in THF (7.9 mL)

n-BuLi (3.16 mL, 7.89 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **109** (800 mg, 5.26 mmol, 1.00 Äq.), 30 min

Methacrolein (**134**) (0.87 mL, 10.5 mmol, 2.00 Äq.), 4.0 h

Essigsäure (0.46 mL, 7.89 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (5:1)]

2 Diastereomere (**135**, **135a**) (1.00 g, 4.50 mmol, 86% d. Th.) im Verhältnis 6:1.*

Diastereomer **135**: farbloses Öl (540 mg, 2.43 mmol, 46% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.20$.

$[\alpha]_D^{23} +12.2$ (c 1.3, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90 [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.60-1.71 [m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CCHCHCH_2], 1.74 (m, 3H, CH_2CCH_3), 1.78-1.79 (m, 3H, COCCH_3), 2.24-2.30 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.43-2.52 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.57 (dd, $^3J = 2.6$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, 1H, CCHCHCH_2), 2.65 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 1H, OH), 4.26 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, 1H, CHOH), 4.96-4.97 (m, 1H, CH_2C), 5.01 (m, 1H, CH_2C), 6.63-6.66 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.7$ (COCCH_3), 15.8 (CH_2CCH_3), 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.3 (CCHCHCH_2), 29.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42.1 (CCHCHCH_2), 52.8 (CCHCHCH_2), 75.7 (CHOH), 114.1 (CH_2C), 134.7 (COCCH_3), 143.4 (CHCH_2CHCH), 145.1 (CH_2C), 201.8 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 245/246 (100/13) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3485$ (br), 2974 (m), 2956 (m), 2922 (m), 2888 (m), 2871 (w), 1663 (s), 1446 (m), 1388 (m), 1365 (m), 1315 (m), 1183 (w), 1100 (w), 1085 (w), 1052 (s), 1022 (m), 960 (w), 905 (s), 854 (w), 829 (w), 779 (w), 701 (w), 592 (m), 560 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 201 (3.65), 240 (3.79), 330 (1.99).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 245.1518, gef. 245.1511.

Diastereomer **135a**: farbloses Öl (70 mg, 0.32 mmol, 6% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.27$.

$[\alpha]_D^{23} -9.3$ (c 0.54, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ [d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.89 [d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.68-1.77 [m, 7H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_2CCH_3 , COCCH_3], 2.00-2.05 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.19-2.26 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.53-2.62 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.65 (dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, 1H, CCHCHCH_2), 3.08 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 1H, OH), 4.38 (dd, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, CHOH), 4.87-4.89 (m, 2H, CH_2C), 6.66-6.68 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.9$ (COCCH_3), 18.2 (CH_2CCH_3), 19.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$],

20.7 [CH(CH₃)₂], 25.4 (CCHCHCH₂), 29.1 [CH(CH₃)₂], 40.6 (CCHCHCH₂), 52.6 (CCHCHCH₂), 76.3 (CHOH), 113.2 (CH₂C), 135.6 (COCCH₃), 144.4 (CHCH₂CHCH), 145.8 (CH₂C), 201.7 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 245/246 (100/14) [M+Na]⁺.

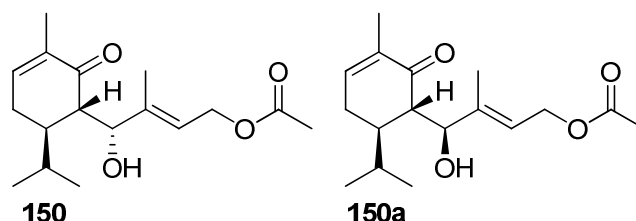
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3432 (br), 3073 (w), 2958 (m), 2924 (m), 1651 (s), 1451 (m), 1436 (m), 1368 (m), 1181 (w), 1099 (w), 1034 (s), 1014 (s), 896 (s), 871 (w), 772 (w), 712 (w), 635 (m), 560 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (3.83), 330 (1.88).

HREIMS ber. für C₁₄H₂₂O₂Na [M+Na]⁺: 245.1518, gef. 245.1519.

(4*R*,2*E*)-4-Hydroxy-4-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3-methylbut-2-enylacetat (150)

(4*S*,2*E*)-4-Hydroxy-4-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3-methylbut-2-enylacetat (150a)



NH(*i*Pr)₂ (1.58 mL, 11.3 mmol, 1.60 Äq.) in THF (10 mL)

n-BuLi (4.52 mL, 11.3 mmol, 1.60 Äq.)

Dihydrocarvon **109** (1.07 g, 7.04 mmol, 1.00 Äq.), 45 min

Aldehyd **144** (1.51 g, 10.6 mmol, 1.50 Äq.) in THF (10 mL), 3.0 h

Essigsäure (0.65 mL, 11.3 mmol, 1.60 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (5:2)]

2 Diastereomere (**150**, **150a**) (1.48 g, 5.05 mmol, 72% d. Th.) im Verhältnis 8:1.*

Diastereomer **150**: farbloses Öl (750 mg, 2.55 mmol, 36% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.25.

$[\alpha]_D^{25}$ -11.6 (c 0.35, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.88 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.50-1.54 (m, 1H, CCHCHCH₂), 1.62-1.70 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.71-1.72 (m, 3H, CHOHCCH₃), 1.78-1.80 (m, COCCH₃), 2.06 (s, 3H, COCH₃), 2.25-2.31 (m, 1H, CCHCHCH₂), 2.40-2.49 (m, 1H, CCHCHCH₂), 2.58 (dd, ³ J = 2.4 Hz, ³ J = 9.6 Hz, 1H, CCHCHCH₂), 2.62 (d, ³ J = 3.2 Hz, 1H, OH), 4.20 (dd, ³ J = 3.1 Hz, ³ J = 9.6 Hz, 1H, CHOH), 4.60-4.70 (m, 2H, CH₂O), 5.62-5.66 (m, 1H,

CHCH_2O), 6.64-6.67 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 10.6 (CHOHCCH_3), 15.7 (COCCH_3), 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.8 (COCH_3), 25.3 (CCHCHCH_2), 29.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42.1 (CCHCHCH_2), 52.7 (CCHCHCH_2), 60.7 (CH_2O), 76.7 (CHOH), 123.0 (CHCH_2O), 134.7 (COCCH_3), 140.6 (CHOHC), 143.7 (CHCH_2CHCH), 170.8 (COCH_3), 201.6 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 317/318 (100/16) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3467 (br), 2959 (m), 2927 (w), 2895 (w), 1738 (s), 1664 (m), 1437 (w), 1367 (m), 1229 (s), 1086 (w), 1020 (s), 959 (m), 851 (w), 831 (w), 607 (w), 568 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.85), 240 (3.77), 329 (2.01).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 317.1729, gef. 317.1724.

Diastereomer **150a**: farbloses Öl (94 mg, 0.32 mmol, 5% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:2)]: R_f = 0.33.

$[\alpha]_D^{23}$ -12.4 (c 0.54, CHCl_3).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 [d, 3J = 6.5 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.88 [d, 3J = 6.4 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.65-1.70 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.69-1.70 (m, 3H, CHOHCCH_3), 1.72-1.74 (m, 3H, COCCH_3), 1.98-2.00 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.04 (s, 3H, COCH_3), 2.20-2.28 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.53-2.62 (m, 1H, CCHCHCH_2), 2.65 (dd, 3J = 4.7 Hz, 3J = 7.1 Hz, 1H, CCHCHCH_2), 2.92 (d, 3J = 4.9 Hz, 1H, OH), 4.35 (dd, 3J = 4.3 Hz, 3J = 6.8 Hz, 1H, CHOH), 4.53-4.64 (m, 2H, CH_2O), 5.47-5.51 (m, 1H, CHCH_2O), 6.64-6.65 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

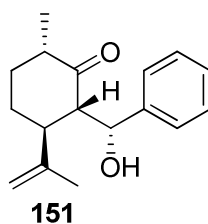
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 12.4 (CHOHCCH_3), 15.9 (COCCH_3), 19.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.9 (COCH_3), 25.4 (CCHCHCH_2), 29.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 40.5 (CCHCHCH_2), 52.7 (CCHCHCH_2), 60.7 (CH_2O), 77.1 (CHOH), 121.5 (CHCH_2O), 135.5 (COCCH_3), 141.7 (CHOHC), 144.2 (CHCH_2CHCH), 170.9 (COCH_3), 201.2 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 317/318 (100/17) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3469 (br), 2959 (m), 1738 (s), 1669 (m), 1442 (w), 1366 (m), 1230 (s), 1172 (w), 1138 (m), 1110 (m), 1022 (m), 958 (w), 853 (w), 779 (w), 607 (w), 569 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.82), 240 (3.81), 325 (2.03).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 317.1729, gef. 317.1724.

(2S,3S,6S)-2-[(R)-Hydroxy(phenyl)methyl]-6-methyl-3-(prop-1-en-2-yl)cyclohexanon (151)

NH(*i*Pr)₂ (0.34 mL, 2.44 mmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL)

n-BuLi (0.97 mL, 2.44 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **142** (246 mg, 1.62 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Benzaldehyd (**143**) (0.25 mL, 2.44 mmol, 1.50 Äq.), 3.0 h

Essigsäure (0.15 mL, 2.44 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (10:1)]

151: farbloser Feststoff (167 mg, 0.65 mmol, 40% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.60$.

$[\alpha]_D^{25} -91.0$ (c 0.98, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.37-1.47 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.83 (m, 3H, CH₂CCH₃), 1.85-1.91 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂), 2.06-2.12 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.36-2.46 (m, 1H, COCHCH₃), 2.83-2.93 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂), 4.25 (d, ³*J* = 11.6 Hz, 1H, OH), 4.69 (d, ³*J* = 12.0 Hz, 1H, CHOH), 4.96-4.97 (m, 1H, CH₂CCH₃), 5.02 (br, 1H, CH₂CCH₃), 7.17-7.21 (m, 1H, *p*-Ph-*H*), 7.28-7.34 (m, 4H, *o*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 (COCHCH₃), 18.9 (CH₂CCH₃), 31.4 (CHCHCH₂CH₂), 36.1 (CHCHCH₂CH₂), 46.6 (COCHCH₃), 51.7 (CHCHCH₂CH₂), 58.6 (CHCHCH₂CH₂), 71.8 (CHOH), 113.5 (CH₂CCH₃), 125.5 (2C, *o*-Ph-*C*), 126.5 (*p*-Ph-*C*), 128.0 (2C, *m*-Ph-*C*), 144.4 (Ph-*C*_q), 145.4 (CH₂CCH₃), 216.2 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (4) [M⁺], 219 (3), 189 (3), 176 (83), 152 (38), 137 (60), 106 (80), 105 (62), 95 (43), 77 (100), 67 (58).

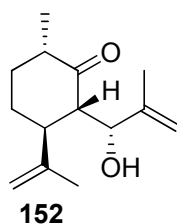
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3463 (br), 3078 (w), 2972 (m), 2930 (m), 2889 (w), 2861 (w), 1687 (s), 1645 (w), 1494 (w), 1450 (m), 1376 (w), 1240 (w), 1194 (w), 1167 (w), 1126 (m), 1096 (w), 1070 (w), 1023 (s), 955 (m), 927 (m), 893 (s), 828 (w), 799 (w), 745 (s), 697 (s), 635 (s), 597 (m), 557 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.08), 258 (2.44).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₂O₂: 258.1620, gef. 258.1617.

Schmelzpunkt: 85-88 °C.

(2S,3S,6S)-2-[(1R)-1-Hydroxy-2-methylallyl]-6-methyl-3-(prop-1-en-2-yl)cyclohexanon (152)



NH(*i*Pr)₂ (0.69 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (1.97 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **142** (500 mg, 3.29 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Methacrolein (**134**) (0.41 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.), 4.0 h

Essigsäure (0.28 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (15:1)]

152: farbloses Öl (395 mg, 1.78 mmol, 54% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/EA (10:1)]: *R_f* = 0.42.

$[\alpha]_D^{25}$ -67.3 (c 1.48, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.35-1.46 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.73 (m, 3H, CHOHCCCH₃), 1.75 (m, 3H, CH₂CHCCCH₃), 1.83-1.89 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂), 2.12 (tdd, ²*J* = 13.0 Hz, ³*J* = 5.7 Hz, ³*J* = 3.4 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.45-2.55 (m, 1H, COCHCH₃), 2.70 (td, ³*J* = 1.3 Hz, ³*J* = 12.1 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.77-2.84 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 3.74 (d, ³*J* = 11.6 Hz, 1H, OH), 3.94 (d, ³*J* = 11.6 Hz, 1H, CHOH), 4.88-4.91 (m, 2H, CH₂CHCCCH₂, CHOHCCCH₂), 4.94 (br, 1H, CHOHCCCH₂), 4.96 (br, 1H, CH₂CHCCCH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (COCHCH₃), 18.6 (CH₂CHCCCH₃), 20.2 (CHOHCCCH₃), 31.3 (CHCHCH₂CH₂), 36.0 (CHCHCH₂CH₂), 46.4 (COCHCH₃), 51.4 (CHCHCH₂CH₂), 54.7 (CHCHCH₂CH₂), 72.7 (CHOH), 109.8 (CHOHCCCH₂), 113.3 (CH₂CHCCCH₂), 145.2 (CH₂CHCCCH₂), 146.6 (CHOHCCCH₂), 216.2 (CO).

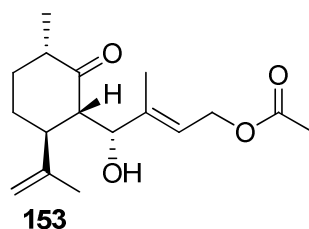
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 222 (4) [M⁺], 152 (37), 137 (28), 109 (43), 82 (42), 81 (43), 68 (50), 67 (100), 55 (38), 43 (28).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3514 (br), 3076 (w), 2971 (m), 2931 (m), 2860 (w), 1696 (s), 1646 (m), 1449 (m), 1409 (m), 1376 (m), 1223 (w), 1167 (w), 1125 (m), 1093 (m), 1030 (m), 1030 (m), 1001 (w), 938 (w), 891 (s), 836 (w), 723 (w), 596 (m), 567 (s), 536 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.67), 286 (1.79).

HREIMS ber. für C₁₄H₂₂O₂: 222.1620, gef. 258.1611.

(4*R*,2*E*)-4-Hydroxy-3-methyl-4-[(1*S*,3*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohexyl]but-2-enylacetat (153**)**



NH(*i*Pr)₂ (0.69 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (1.97 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **142** (500 mg, 3.29 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **144** (700 mg, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL), 3.0 h

Essigsäure (0.28 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (5:1)]

153: farbloses Öl (390 mg, 1.32 mmol, 40% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: *R_f* = 0.48.

$[\alpha]_D^{25}$ -54.6 (*c* 1.59, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.35-1.46 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.67 (d, ⁴*J* = 0.5 Hz, 3H, CHCCH₃), 1.75 (m, 3H, CH₂CCH₃), 1.82-1.88 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂), 2.04 (s, 3H, COOCH₃), 2.08-2.14 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.44-2.54 (m, 1H, COCHCH₃), 2.66 (td, ³*J* = 1.3 Hz, ³*J* = 12.0 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.75-2.82 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 3.85 (d, ³*J* = 11.3 Hz, 1H, OH), 3.95 (dd, ³*J* = 0.6 Hz, ³*J* = 11.4 Hz, 1H, CHOH), 4.57-4.68 (m, 2H, CH₂O), 4.90-4.93 (m, 2H, CH₂CCH₃), 5.58-5.63 (m, 1H, CHCCH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 (COCHCH₃), 14.4 (CHCCH₃), 18.9 (CH₂CCH₃), 21.0 (COOCH₃), 31.4 (CHCHCH₂CH₂), 36.1 (CHCHCH₂CH₂), 46.6 (COCHCH₃), 51.7 (CHCHCH₂CH₂), 54.7 (CHCHCH₂CH₂), 61.2 (CH₂O), 73.5 (CHOH), 113.5 (CH₂CCH₃), 118.3 (CHCCH₃), 142.1 (CHCCH₃), 145.2 (CH₂CCH₃), 171.0 (COOCH₃), 216.4 (CO).

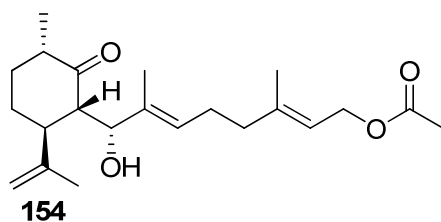
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 (20) [M⁺], 235 (25), 234 (100), 221 (42), 216 (28), 205 (41), 179 (20).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3509 (br), 3075 (w), 2971 (w), 2932 (m), 2862 (w), 1734 (s), 1695 (s), 1646 (w), 1447 (m), 1376 (m), 1229 (s), 1167 (w), 1124 (w), 1087 (w), 1023 (m), 955 (m), 896 (m), 602 (m), 548 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.90).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₆O₄: 294.1831, gef. 294.1825.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-8-[(1*S*,3*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohexyl]octa-2,6-dienylacetat (154**)**



NH(*i*Pr)₂ (0.34 mL, 2.46 mmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL)

n-BuLi (0.98 mL, 2.46 mmol, 1.50 Äq.)

Dihydrocarvon **142** (250 mg, 1.64 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **139** (517 mg, 2.46 mmol, 1.50 Äq.) in THF (3.0 mL), 3.0 h

Essigsäure (0.15 mL, 2.46 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (6:1)]

154: farbloses Öl (89 mg, 0.25 mmol, 15% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: *R_f* = 0.89.

$[\alpha]_D^{25}$ -21.8 (*c* 0.66, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.34-1.48 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.58 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 3H, CHOHCCCH₃), 1.68-1.69 (m, 3H, OCH₂CHCCCH₃, OH), 1.73-1.74 (m, 3H, CHCHCCCH₃), 1.80-1.88 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂), 2.04-2.19 (m, 5H, CHCHCH₂CH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.05 (s, 3H, COOCH₃), 2.42-2.55 (m, 1H, COCHCH₃), 2.63 (d, ³*J* = 12.0 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.73-2.82 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 3.95 (s, 1H, CHOH), 4.58 (dd, ³*J* = 7.0 Hz, ⁵*J* = 0.3 Hz, 2H, CH₂O), 4.88-4.90 (m, 1H, CHCHCCCH₂), 4.92 (m, 1H, CHCHCCCH₂), 5.29-5.38 (m, 2H, CHOHCCCH, CHCH₂O).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (COCHCH₃), 14.1 (CHOHCCH₃), 16.5 (OCH₂CHCCCH₃), 18.8 (CHCHCCCH₃), 21.0 (COOCH₃), 26.0 (CH₂CH₂CCH₃), 31.4 (CHCHCH₂CH₂), 36.1 (CHCHCH₂CH₂), 39.1 (CH₂CH₂CCH₃), 46.6 (COCHCH₃), 51.8 (CHCHCH₂CH₂), 54.8 (CHCHCH₂CH₂), 61.4 (CH₂O), 74.0 (CHOH), 113.3 (CHCHCCCH₂), 118.4 (OCH₂CH), 123.6 (CHOHCCH), 136.3 (CHOHCCH), 142.0 (OCH₂CHC), 145.4 (CHCHCCCH₂), 171.1 (COOCH₃), 216.7 (CO).

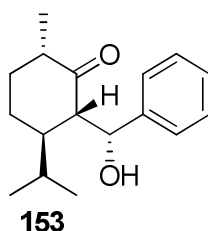
MS (ESI): *m/z* (%) = 385/386 (100/17) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3501 (br), 3075 (w), 2970 (w), 2932 (m), 2859 (w), 1736 (s), 1696 (s), 1446 (m), 1368 (m), 1230 (s), 1123 (w), 1022 (s), 951 (m), 895 (m), 603 (m), 549 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.01).

HRESIMS ber. für C₂₂H₃₄O₄Na [M+Na]⁺: 385.2355, gef. 385.2349.

(2*S*,3*R*,6*S*)-2-[(*R*)-Hydroxy(phenyl)methyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (155)



NH(*i*Pr)₂ (0.68 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (1.95 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.)

Tetrahydrocarvon **108** (500 mg, 3.25 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Benzaldehyd (**143**) (0.49 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.), 3.0 h

Essigsäure (0.28 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/Ea: (15:1) → (10:1) → (5:1)]

155: farbloser Feststoff (253 mg, 0.98 mmol, 30% d. Th.).

Ester **160** (70 mg, 0.19 mmol, 8% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/Ea: (10:1)]: *R_f* = 0.33.

$[\alpha]_D^{25}$ -80.0 (*c* 1.34, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 0.96 [d, ³*J* = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.04 [d, ³*J* = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.26-1.36 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.48-1.58 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.86 (ddd, ²*J* = 13.4 Hz, ³*J* = 3.5 Hz, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.06-2.16 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂), 2.24-2.31 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 2.40-2.31 (m, 1H, COCHCH₃), 2.81-2.83 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 4.25 (d, ³*J* = 11.5 Hz, 1H, OH), 4.89 (d, ³*J* = 11.6 Hz, 1H, CHOH), 7.16-7.20 (m, 1H, *p*-Ph-*H*), 7.28-7.36 (m, 4H, *o*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 (COCHCH₃), 14.8 [CH(CH₃)₂], 21.4 [CH(CH₃)₂], 23.7 (CHCHCH₂CH₂), 27.3 [CH(CH₃)₂], 36.3 (CHCHCH₂CH₂), 46.4 (COCHCH₃), 48.1 (CHCHCH₂CH₂), 59.0 (CHCHCH₂CH₂), 70.2 (CHOH), 125.3 (2C, *o*-Ph-C), 126.4 (*p*-Ph-C), 128.0 (2C, *m*-Ph-C), 144.4 (Ph-C_q), 217.6 (CO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 260 (12) [M⁺], 242 (9), 155 (13), 154 (100), 126 (8), 125 (17).

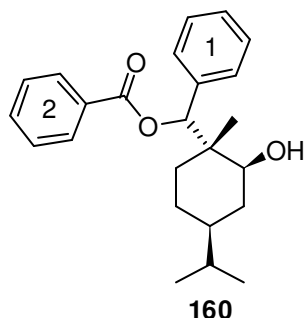
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3509 (br), 3061 (w), 3027 (w), 2960 (m), 2931 (m), 2871 (m), 1694 (s), 1494 (w), 1450 (m), 1409 (w), 1371 (m), 1235 (w), 1197 (w), 1175 (w), 1103 (m), 1070 (m), 1021 (s), 951 (m), 924 (w), 824 (w), 749 (m), 698 (s), 633 (m), 599 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.91), 252 (2.47).

HREIMS ber. für C₁₇H₂₄O₂: 260.1776, gef. 260.1779.

Schmelzpunkt: 72-74 °C.

Benzoessäure-[(1*S*,2*S*,4*S*)-2-hydroxy-4-isopropyl-1-methylcyclohexyl](phenyl)methylester (160)



DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.48$.

$[\alpha]_D^{25} - 90.0$ (c 0.2, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ [d, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.89 (s, 3H, CCH_3), 1.00-1.06 (m, 1H, CHCH_2CH_2), 1.06-1.11 (m, 1H, CHCH_2CH_2), 1.26-1.32 (m, 1H, CHOHCH_2), 1.44 [dq, $^3J = 6.7$ Hz, $^3J = 13.2$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.48-1.52 (m, 2H, CHCH_2CH_2 , CHCH_2CH_2), 1.55-1.60 (m, 1H, CHCH_2CH_2), 1.76-1.80 (m, 1H, CHOHCH_2), 2.88 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 1H, OH), 3.61 (td, $^3J = 4.0$ Hz, $^3J = 11.4$ Hz, 1H, CHOH), 6.15 (s, 1H, CCH), 7.29-7.32 (m, 1H, *p*-Ph1-*H*), 7.35 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Ph1-*H*), 7.42-7.43 (m, 2H, *o*-Ph1-*H*), 7.48 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ph2-*H*), 7.58-7.61 (m, 1H, *p*-Ph2-*H*), 8.11 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, *o*-Ph2-*H*).

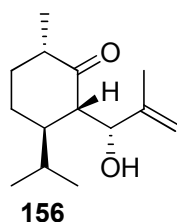
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CCH_3), 19.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 19.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 23.9 (CHCH_2CH_2), 29.6 (CHCH_2CH_2), 32.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 33.0 (CHOHCH_2), 42.7 (CHCH_2CH_2), 43.1 (CCH_3), 71.2 (CHOH), 80.2 (CCH), 127.8 (2C, *m*-Ph1-*C*), 127.8 (*p*-Ph1-*C*), 128.4 (2C, *o*-Ph1-*C*), 128.5 (2C, *m*-Ph2-*C*), 129.8 (2C, *o*-Ph2-*C*), 130.0 (Ph2-*C*_q), 133.3 (*p*-Ph2-*C*), 137.2 (Ph1-*C*_q), 166.6 (COO).

MS (ESI): m/z (%) = 389/390 (100/24) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3514$ (br), 3064 (w), 3033 (w), 2928 (m), 2866 (m), 1722 (m), 1700 (m), 1452 (w), 1315 (w), 1270 (s), 1176 (w), 1111 (m), 1068 (m), 1026 (m), 971 (m), 802 (w), 775 (w), 705 (s), 617 (w), 577 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.17), 218 (4.00), 229 (4.09), 264 (2.94), 273 (2.93).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 389.2093, gef. 389.2084.

(2S,3R,6S)-2-[(1R)-1-Hydroxy-2-methylallyl]-3-isopropyl-6-methylcyclo-hexanon (156)

NH(*i*Pr)₂ (0.68 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (1.95 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.)

Tetrahydrocarvon **108** (500 mg, 3.25 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Methacrolein (**134**) (0.40 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL), 2.0 h

Essigsäure (0.28 mL, 4.87 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (15:1)]

156: farbloses Öl (340 mg, 1.52 mmol, 47% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/EA (10:1)]: $R_f = 0.53$.

$[\alpha]_D^{25}$ -68.9 (c 1.42, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [dd, ³ J = 7.0 Hz, ⁴ J = 1.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.96 (dd, ³ J = 6.4 Hz, ⁴ J = 1.2 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.00 [dd, ³ J = 6.9 Hz, ⁴ J = 1.1 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.30 (ddq, ² J = 13.0 Hz, ³ J = 3.8 Hz, ⁴ J = 1.1 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.50 (ddd, ² J = 16.4 Hz, ³ J = 3.3 Hz, ³ J = 12.6 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.74 (br, 3H, CH₂CCH₃), 1.81-1.87 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.97-2.05 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.12-2.18 [m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂], 2.40-2.50 (m, 1H, COCHCH₃), 2.63 (d, ³ J = 11.7 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 3.71 (d, ³ J = 11.6 Hz, 1H, OH), 4.13 (d, ³ J = 11.0 Hz, 1H, CHOH), 4.90-4.92 (m, 1H, CH₂CCH₃), 4.98-4.99 (m, 1H, CH₂CCH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (COCHCH₃), 14.8 [CH(CH₃)₂], 20.4 (CH₂CCH₃), 21.5 [CH(CH₃)₂], 23.7 (CHCHCH₂CH₂), 27.2 [CH(CH₃)₂], 36.4 (CHCHCH₂CH₂), 46.4 (COCHCH₃), 48.0 (CHCHCH₂CH₂), 55.4 (CHCHCH₂CH₂), 71.3 (CHOH), 110.0 (CH₂CCH₃), 146.8 (CH₂CCH₃), 217.8 (CO).

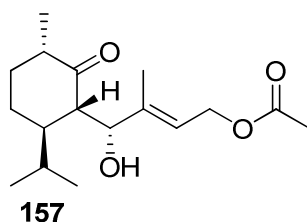
MS (ESI): m/z (%) = 247/248 (100/13) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3513 (br), 2961 (m), 2932 (m), 2872 (m), 1697 (s), 1453 (m), 1371 (m), 1234 (w), 1177 (w), 1105 (m), 1081 (w), 1054 (w), 1027 (m), 1004 (w), 937 (w), 891 (m), 838 (w), 725 (w), 600 (m), 560 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (3.49), 283 (1.77).

HRESIMS ber. für C₁₄H₂₄O₂Na [M+Na]⁺: 247.1674, gef. 247.1671.

(4*R*,2*E*)-4-Hydroxy-4-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3-methylbut-2-enylacetat (157**)**



NH(*i*Pr)₂ (0.68 mL, 4.88 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL)

n-BuLi (1.95 mL, 4.88 mmol, 1.50 Äq.)

Tetrahydrocarvon **108** (500 mg, 3.25 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **144** (692 mg, 4.88 mmol, 1.50 Äq.) in THF (4.0 mL), 2.0 h

Essigsäure (0.28 mL, 4.88 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (7:1)]

157: farbloses Öl (301 mg, 1.02 mmol, 31% d. Th.).

DC [Kieselgel, PE/EA: (7:1)]: *R_f* = 0.37.

$[\alpha]_D^{25}$ -48.9 (*c* 1.51, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.96 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.00 [d, ³*J* = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.30 (ddd, ²*J* = 25.9 Hz, ³*J* = 12.9 Hz, ³*J* = 3.8 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.50 (ddd, ²*J* = 25.5 Hz, ³*J* = 3.8 Hz, ³*J* = 13.1 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.69 (s, 3H, CHOHCCCH₃), 1.80-1.87 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.96-2.04 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.05 (s, 3H, OCOCH₃), 2.11-2.19 [m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂], 2.40-2.50 (m, 1H, COCHCH₃), 2.59-2.63 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 3.82 (d, ³*J* = 11.4 Hz, 1H, OH), 4.13 (d, ³*J* = 11.3 Hz, 1H, CHOH), 4.58-4.69 (m, 2H, CHCH₂O), 5.62-5.66 (m, 1H, CHCH₂O).

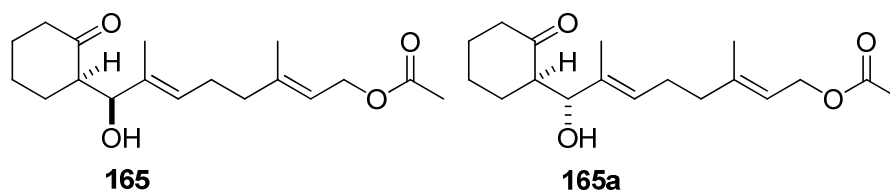
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (COCHCH₃), 14.4 (CHOHCCH₃), 14.9 [CH(CH₃)₂], 21.0 (OCOCH₃), 21.5 [CH(CH₃)₂], 23.7 (CHCHCH₂CH₂), 27.3 [CH(CH₃)₂], 36.4 (CHCHCH₂CH₂), 46.4 (COCHCH₃), 48.2 (CHCHCH₂CH₂), 55.2 (CHCHCH₂CH₂), 61.2 (CHCH₂O), 72.0 (CHOH), 118.4 (CHCH₂O), 142.2 (CHOHCCH₃), 171.1 (OCOCH₃), 217.8 (CO).

MS (ESI): *m/z* (%) = 319/320 (100/16) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3500 (br), 2961 (m), 2933 (m), 2873 (w), 1737 (s), 1696 (s), 1453 (m), 1369 (m), 1229 (s), 1177 (w), 1102 (m), 1079 (w), 1023 (s), 955 (m), 913 (w), 603 (m), 562 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (3.75), 283 (2.23).

HRESIMS ber. für C₁₇H₂₈O₄Na [M+Na]⁺: 319.1885, gef. 319.1878.

(2E,6E)-8-Hydroxy-3,7-dimethyl-8-(2-oxocyclohexyl)octa-2,6-dienylacetat (165, 165a)

NH(*i*Pr)₂ (1.07 mL, 7.64 mmol, 1.50 Äq.) in THF (9.5 mL)

n-BuLi (3.06 mL, 7.64 mmol, 1.50 Äq.)

Cyclohexanon (**164**) (5.30 mL, 5.10 mmol, 1.00 Äq.), 1.0 h

Aldehyd **139** (1.390 g, 6.63 mmol, 1.30 Äq.) in THF (4.0 mL), 2.0 h

Essigsäure (0.44 mL, 7.64 mmol, 1.50 Äq.)

Säulenchromatographische Reinigung [PE/EA: (4:1)]

2 Diastereomere (**165**, **165a**) (1.00 g, 3.25 mmol, 64% d. Th.) im Verhältnis 4:1.*

Diastereomer **165**: farbloses Öl (640 mg, 2.08 mmol, 41% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: *R_f* = 0.16.

$[\alpha]_D^{25} +5.5$ (*c* 0.96, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.16-1.27 (m, 1H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.57-1.68 (m, 2H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.61 (s, 3H, CHOHCCH₃), 1.70 (s, 3H, OCH₂CHCCH₃), 1.74-1.81 (m, 1H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.83-1.89 (m, 1H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.05 (s, 3H, COCH₃), 2.05-2.11 (m, 3H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CCH₃), 2.15-2.21 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.29-2.37 (m, 1H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.43-2.51 (m, 2H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 3.55 (d, ³*J* = 2.4 Hz, 1H, OH), 4.17 (dd, ³*J* = 2.2 Hz, ³*J* = 9.2 Hz, 1H, CHOH), 4.58 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂O), 5.31-5.36 (m, 2H, CHOHCCH, CHCH₂O).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 10.8 (CHOHCCH₃), 16.4 (OCH₂CHCCH₃), 21.0 (OCOCH₃), 24.7 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 25.6 (CH₂CH₂CCH₃), 27.6 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 30.6 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 39.0 (CH₂CH₂CCH₃), 42.6 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 53.4 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 61.3 (CH₂O), 78.1 (CHOH), 118.5 (OCH₂CH), 128.9 (CHOHCCH), 133.8 (CHOHCCH), 141.6 (OCH₂CHC), 171.0 (OCOCH₃), 215.6 (CO).

MS (ESI): *m/z* (%) = 331/332 (100/17) [M+Na⁺].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3521 (br), 2937 (m), 2862 (w), 1735 (s), 1697 (s), 1446 (m), 1382 (m), 1366 (m), 1229 (s), 1128 (w), 1020 (s), 951 (m), 841 (w), 607 (w), 558 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 205 (3.79), 270 (2.49).

HRESIMS ber. für C₁₈H₂₈O₄Na [M+Na]⁺: 331.1885, gef. 331.1889.

Diastereomer **165a**: farbloses Öl (170 mg, 0.55 mmol, 11% d. Th.).**

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.23$.

$[\alpha]_D^{24} +4.0$ (c 1.15, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, 3H, CHOHCCH_3), 1.58-1.75 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71 (s, 3H, $\text{OCH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.87-1.93 (m, 3H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.04-2.12 (m, 3H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.05 (s, 3H, COCH_3), 2.16-2.22 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.30-2.44 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.46-2.51 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.73 (s, 1H, OH), 4.56-4.57 (m, 1H, CHOH), 4.58 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2O), 5.32-5.36 (m, 1H, CHOHCCH), 5.44-5.48 (m, 1H, CHCH_2O).

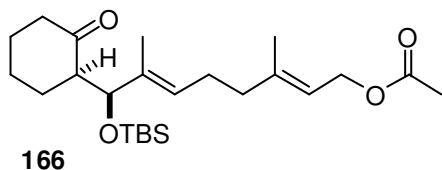
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6$ (CHOHCCH_3), 16.4 ($\text{OCH}_2\text{CHCCH}_3$), 21.0 (OCOCH_3), 24.7 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 26.2 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 39.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 42.5 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 53.2 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 61.4 (CH_2O), 72.5 (CHOH), 118.5 (OCH_2CH), 124.8 (CHOHCCH), 133.6 (CHOHCCH), 141.9 (OCH_2CHC), 171.1 (OCOCH_3), 214.6 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 331/332 (100/20) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3459$ (br), 2938 (m), 2863 (w), 1734 (s), 1707 (s), 1448 (m), 1367 (m), 1230 (s), 1128 (w), 1022 (m), 953 (m), 607 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (3.60), 269 (2.88).

(2E,6E)-8-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3,7-dimethyl-8-(2-oxocyclohexyl)octa-2,6-dienylacetat (166)



165 (430 mg, 1.40 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DMF (1.5 mL) gelöst und Imidazol (223 mg, 3.36 mmol, 2.20 Äq.) zugegeben. Nach 10 min wurde TBSCl (344 mg, 2.29 mmol, 1.50 Äq.) hinzugefügt und 24 h bei RT gerührt. Danach wurde Wasser

zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (7:1)] wurde **166** (510 g, 1.21 mmol, 86% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (7:1)]: $R_f = 0.32$.

$[\alpha]_D^{23} +6.2$ (c 1.62, CHCl_3).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -0.01 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.04 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.81 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.31-1.40 (m, 1H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.53-1.93 (m, 5H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂, CHCH₂CH₂CH₂CH₂, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.54 (m, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.71 (m, 3H, OCH₂CHCCH₃), 2.05 (s, 3H, COCH₃), 2.04-2.24 (m, 4H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.27-2.46 (m, 2H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.48-2.56 (m, 1H, CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 4.36 [d, ³J = 9.3 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.58 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, CH₂O), 5.27-5.37 (m, 2H, CCHCH₂CH₂, CHCH₂O).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.7 [Si(CH₃)], -5.2 [Si(CH₃)], 10.6 [CH(OSi)CCH₃], 16.3 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.0 (OCOCH₃), 23.4 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 25.5 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 28.6 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 30.5 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 41.6 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 55.1 (CHCH₂CH₂CH₂CH₂), 61.3 (CHCH₂O), 77.8 [CH(OSi)CCH₃], 118.7 (CHCH₂O), 127.7 (CCHCH₂CH₂), 135.6 [CH(OSi)CCH₃], 141.5 (CH₂CH₂CCH₃), 171.0 (OCOCH₃), 211.9 (CO).

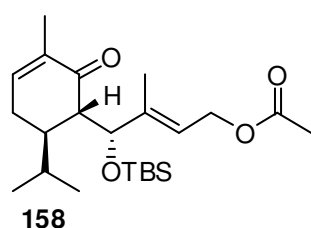
MS (ESI): m/z (%) = 445/446 (100/27) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2931 (m), 2898 (m), 2856 (m), 1739 (s), 1716 (s), 1447 (w), 1364 (w), 1229 (s), 1052 (s), 1024 (m), 952 (w), 866 (m), 834 (s), 774 (s), 668 (w), 608 (w), 572 (w), 548 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.08).

HRESIMS ber. für C₂₄H₄₂O₄SiNa [M+Na]⁺: 445.2750, gef. 445.2756.

(4*R,E*)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-[(1*S,6R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3-methylbut-2-enylacetat (158**)**



Zu einer Lösung von **150** (740 mg, 2.52 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (3.0 mL) wurde Imidazol (377 mg, 5.54 mmol, 2.20 Äq.) zugegeben. Nach 10 min wurde TBSCl (491 mg, 3.28 mmol, 1.30 Äq.) hinzugefügt und 16 h bei RT gerührt. Danach wurde Wasser zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und Filtration wurde

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/EA (12:1)] ergab **158** (951 mg, 2.33 mmol, 93% d. Th.) als farbloses Öl.

DC [Kieselgel, PE/EA: (12:1)]: R_f = 0.34.

$[\alpha]_D^{25}$ -136.8 (c 0.23, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -0.09 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.07 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.82 [s,

9H, SiC(CH₃)₃], 0.85 [d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.38-1.43 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.53-1.62 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.67-1.70 [m, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.76 (ddd, ⁴J = 2.6 Hz, ⁵J = 1.4 Hz, ⁵J = 1.4 Hz, 3H, COCCH₃), 2.05 (s, 3H, OCOCH₃), 2.16-2.25 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.39-2.51 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.65 (dd, ³J = 2.3 Hz, ³J = 9.5 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.32 [d, ³J = 9.5 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.63 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H, CHCH₂O), 5.56-5.61 (m, 1H, CHCH₂O), 6.47-6.50 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -4.9 [Si(CH₃)], 10.7 [CH(OSi)CCH₃], 16.1 (COCCH₃), 18.1 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 20.8 (OCOCH₃), 21.2 [CH(CH₃)₂], 25.5 (CHCHCH₂), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 29.3 [CH(CH₃)₂], 42.4 (CHCHCH₂), 53.8 (CHCHCH₂), 60.6 (CHCH₂O), 78.6 [CH(OSi)CCH₃], 122.0 (CHCH₂O), 134.7 (COCCH₃), 141.2 (CHCH₂CHCH), 142.2 [CH(OSi)CCH₃], 170.9 (OCOCH₃), 199.9 (CO).

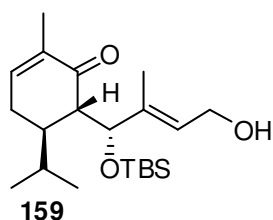
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 393 (1) [M-Me]⁺, 351 (38), 291 (100), 257 (75), 117 (96), 83 (59), 75 (92), 73 (80), 43 (33).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2930 (m), 2892 (w), 2857 (w), 1741 (m), 1678 (m), 1466 (w), 1366 (m), 1229 (s), 1066 (s), 1023 (m), 878 (m), 835 (s), 775 (s), 669 (w), 585 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 202 (3.88), 237 (3.70), 323 (2.07).

HREIMS ber. für C₁₉H₃₁O₄Si [M-*t*Bu]⁺: 351.1992, gef. 351.1989.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-hydroxy-2-methylbut-2-enyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (159)



158 (500 mg, 1.23 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1, 6.0 mL) gelöst. Dazu wurde LiOH (147 mg, 6.13 mmol, 5.00 Äq.) gegeben und 3 d bei RT gerührt. Danach wurde 2 M HCl-Lösung zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (5:1)] wurde **159** (380 mg, 1.04 mmol, 84% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: *R_f* = 0.32.

[α]_D²⁵ -28.9 (c 1.03, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.07 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.06 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.83 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.85 [d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, ³J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.41-1.50 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.52-1.62 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.62 [d,

$^4J = 0.9$ Hz, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.77 (ddd, $^4J = 2.7$ Hz, $^5J = 1.4$ Hz, $^5J = 1.4$ Hz, 3H, COCCH₃), 2.21 (ddd, $^2J = 19.7$ Hz, $^3J = 1.5$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1H, CHCHCH₂), 2.44-2.53 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.66 (dd, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.19-4.29 (m, 2H, CHCH₂OH), 4.32 [d, $^3J = 9.6$ Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 5.60-5.63 (m, 1H, CHCH₂OH), 6.48-6.50 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.2$ [Si(CH₃)], -4.7 [Si(CH₃)], 10.5 [CH(OSi)CCH₃], 16.1 (COCCH₃), 18.1 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.2 [CH(CH₃)₂], 25.6 (CHCHCH₂), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 29.3 [CH(CH₃)₂], 42.6 (CHCHCH₂), 53.8 (CHCHCH₂), 59.1 (CHCH₂OH), 78.8 [CH(OSi)CCH₃], 127.2 (CHCH₂OH), 134.7 (COCCH₃), 139.1 [CH(OSi)CCH₃], 141.2 (CHCH₂CHCH), 200.1 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 366 (1) [M⁺], 348 (3), 309 (17), 215 (30), 159 (40), 85 (44), 75 (100), 73 (90).

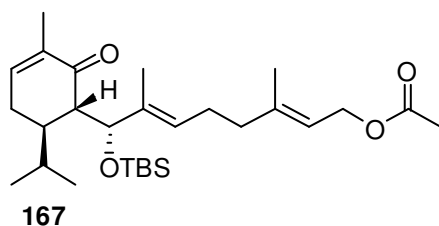
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3482$ (br), 2959 (m), 2931 (m), 2895 (m), 2858 (m), 1659 (s), 1469 (w), 1436 (w), 1368 (m), 1250 (m), 1111 (w), 1082 (s), 1068 (s), 1043 (s), 1012 (s), 874 (m), 836 (s), 777 (s), 706 (w), 669 (w), 573 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 201 (3.87), 240 (3.75), 328 (2.26).

HREIMS ber. für C₂₁H₃₆O₂Si [M-H₂O]⁺: 348.2485, gef. 348.2474.

Schmelzpunkt: 79-81 °C

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (167**)**



141 (7.00 g, 19.3 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DMF (19 mL) gelöst und Imidazol (2.89 g, 42.5 mmol, 2.20 Äq.) zugegeben. Nach 10 min wurde TBSCl (3.76 g, 25.1 mmol, 1.30 Äq.) hinzugefügt und 24 h bei RT gerührt. Danach wurde Wasser zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Nach

Trocknen über MgSO₄ und Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/EA (12:1)] ergab **167** (7.76 g, 16.3 mmol, 85% d. Th.) als farbloses Öl.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.35$.

$[\alpha]_D^{25} -19.8$ (c 0.18, CHCl₃).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.10$ [s, 3H, Si(CH₃)], -0.09 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.84 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.37 - 1.41 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.51 - 1.60 [m, 4H, CH(CH₃)₂,

CH(OSi)CCH₃], 1.71 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.76 (ddd, ⁴J = 2.6 Hz, ⁵J = 1.3 Hz, ⁵J = 1.3 Hz, 3H, COCCH₃), 2.06 (s, 3H, OCOCH₃), 2.07-2.23 (m, 5H, CHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.40-2.49 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.64 (dd, ³J = 2.0 Hz, ³J = 9.8 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.25 [d, ³J = 9.8 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.59 (d, ³J = 7.0 Hz, 2H, CHCH₂O), 5.33-5.38 (m, 2H, CHCH₂CH₂, CHCH₂O), 6.44-6.47 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -4.8 [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 16.0 (COCCH₃), 16.2 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.0 (OCOCH₃), 21.3 [CH(CH₃)₂], 25.4 (CHCHCH₂), 25.5 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 29.4 [CH(CH₃)₂], 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.8 (CHCHCH₂), 53.9 (CHCHCH₂), 61.2 (CHCH₂O), 79.4 [CH(OSi)CCH₃], 118.7 (CHCH₂O), 127.4 (CHCH₂CH₂), 134.6 (COCCH₃), 136.6 [CH(OSi)CCH₃], 140.8 (CHCH₂CHCH), 141.5 (CH₂CH₂CCH₃), 171.0 (OCOCH₃), 200.4 (CO).

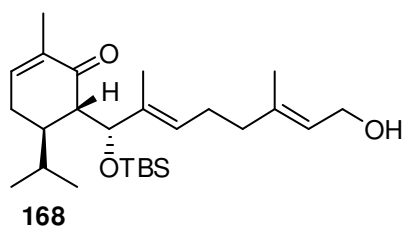
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 476 (2) [M⁺], 419 (24), 359 (23), 325 (20), 266 (19), 265 (100), 209 (25), 207 (23), 165 (18), 133 (64), 117 (22), 93 (25), 75 (26), 73 (53).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2927 (m), 2892 (m), 2856 (m), 1740 (s), 1679 (s), 1472 (w), 1462 (w), 1436 (w), 1386 (w), 1364 (m), 1230 (s), 1186 (w), 1082 (m), 1060 (s), 1023 (s), 978 (w), 956 (w), 879 (m), 835 (s), 815 (m), 774 (s), 708 (w), 667 (m), 607 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.18), 236 (3.80), 323 (2.22).

HREIMS ber. für C₂₈H₄₈O₄Si: 476.3322, gef. 476.3298.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (168)



167 (3.00 g, 6.30 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1, 20 mL) gelöst und LiOH (756 mg, 31.5 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben und bei RT 3 d gerührt. Danach wurde ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert

und im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (5:1)] wurde **168** (2.69 g, 6.20 mmol, 98% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: *R_f* = 0.42.

$[\alpha]_D^{25}$ -33.3 (*c* 0.10, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.10 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.08 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.82 [s,

9H, SiC(CH₃)₃], 0.85 [d, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.38-1.42 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.51-1.61 [m, 4H, CH(CH₃)₂, CH(OSi)CCH₃], 1.68 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.76-1.77 (m, 3H, COCCH₃), 2.07-2.22 (m, 5H, CHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.41-2.50 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.64 (dd, ³J = 2.0 Hz, ³J = 9.8 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.16 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H, CHCH₂OH), 4.24 [d, ³J = 9.8 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 5.34-5.38 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 5.41-5.45 (m, 1H, CHCH₂OH), 6.45-6.47 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -4.8 [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 16.0 (COCCH₃), 16.0 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.3 [CH(CH₃)₂], 25.5 (CHCHCH₂), 25.6 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 29.4 [CH(CH₃)₂], 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.7 (CHCHCH₂), 53.9 (CHCHCH₂), 59.3 (CHCH₂OH), 79.4 [CH(OSi)CCH₃], 123.8 (CHCH₂OH), 127.6 (CHCH₂CH₂), 134.6 (COCCH₃), 136.5 [CH(OSi)CCH₃], 138.9 (CH₂CH₂CCH₃), 141.0 (CHCH₂CHCH), 200.5 (CO).

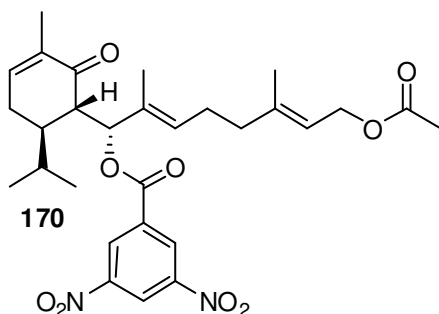
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 434 (1) [M⁺], 377 (7), 359 (9), 335 (4), 309 (8), 283 (28), 265 (30), 225 (12), 209 (28), 165 (20), 133 (54), 123 (18), 93 (25), 91 (28), 75 (56), 73 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m), 2954 (m), 2926 (m), 2892 (m), 2856 (m), 1668 (m), 1472 (w), 1462 (w), 1434 (w), 1387 (w), 1364 (m), 1249 (m), 1186 (w), 1082 (m), 1058 (s), 1005 (m), 939 (w), 879 (m), 835 (s), 815 (m), 774 (s), 705 (w), 667 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.17), 236 (3.81), 331 (2.15).

HREIMS ber. für C₂₆H₄₆O₃Si: 434.3216, gef. 434.3219.

(1*R*,2*E*,6*E*)-8-acetoxy-1-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl-3,5-dinitrobenzoat (170)



Zu einer Lösung von Alkohol **141** (500 mg, 1.38 mmol, 1.00 Äq.) in Pyridin (5.0 mL) wurde 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**169**) (636 mg, 2.76 mmol, 2.00 Äq.) gegeben und 1.0 h bei RT gerührt. Anschließend wurde auf Eis/Wasser gegeben, mit 2 M HCl verdünnt und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M HCl und ges. NaHCO₃-

Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung [PE:EA: (6:1)] an Kieselgel wurde Ester **170** (640 mg, 1.15 mmol, 83% d. Th.) als gelbes zähes Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (6:1)]: $R_f = 0.21$.

$[\alpha]_D^{25} +17.2$ (c 1.80, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.95 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.53-1.57 (m, 1H, CHCHCH_2), 1.62-1.69 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.69 (m, 3H, COCCH_3), 1.71-1.72 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.79 (d, $^4J = 0.9$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.05 (s, 3H, OCOCH_3), 2.12-2.16 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.21-2.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.31-2.38 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.54-2.62 (m, 1H, CHCHCH_2), 3.00 (dd, $^3J = 1.6$ Hz, $^3J = 10.8$ Hz, 1H, CHCHCH_2), 4.57 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CHCH_2O), 5.33-5.36 (m, 1H, CHCH_2O), 5.70-5.74 (m, 1H, CHCH_2CH_2), 5.77 (d, $^3J = 10.8$ Hz, 1H, CH_2CHCHCH), 6.60-6.62 (m, 1H, CHCH_2CHCH), 9.10 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, *o*-Ph-H), 9.21 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, *p*-Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.0$ ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 16.0 (COCCH_3), 16.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 20.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.0 (OCOCH_3), 21.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.2 (CHCHCH_2), 25.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 29.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 42.6 (CHCHCH_2), 51.2 (CHCHCH_2), 61.1 (CHCH_2O), 82.2 (CH_2CHCHCH), 119.1 (CHCH_2O), 122.3 (*p*-Ph-C), 129.5 (2C, *o*-Ph-C), 131.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 133.0 (CHCH_2CH_2), 134.1 (Ph- C_q), 134.9 (COCCH_3), 141.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 142.0 (CHCH_2CHCH), 148.6 (2C, *m*-Ph-C), 161.4 (OCOPh), 171.0 (OCOCH_3), 199.3 (CO).

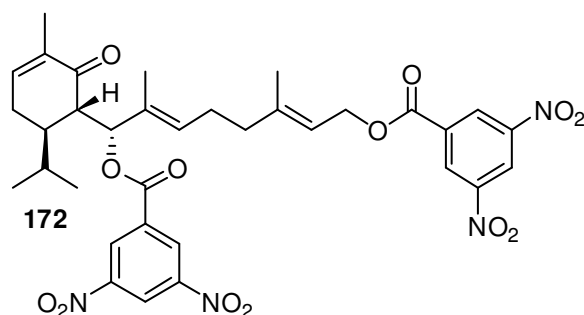
MS (ESI): m/z (%) = 579/580 (100/26) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3104$ (w), 2960 (w), 2924 (w), 2899 (w), 1729 (s), 1669 (s), 1629 (w), 1545 (s), 1459 (m), 1365 (m), 1343 (s), 1274 (s), 1230 (s), 1163 (s), 1076 (m), 1024 (m), 942 (m), 917 (m), 853 (w), 826 (w), 771 (w), 721 (s), 567 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 (4.59), 226 (4.43).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{N}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 579.2319, gef. 579.2296.

(1*R*,2*E*,6*E*)-1-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-2,6-dimethylocta-2,6-diene-1,8-diyl bis(3,5-dinitrobenzoat) (172)



Zu einer Lösung von **168** (300 mg, 0.69 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5.0 mL) wurde bei 0 °C $\text{NEt}_3 \cdot 3 \text{HF}$ (3.4 mL, 20.7 mmol, 30.0 Äq.) zugegeben und 6 d bei RT gerührt. Anschließend wurde mit Et_2O verdünnt und mit Pufferlösung (pH 7) gewaschen. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 0 °C

entfernt. Ein Drittel des instabilen Diols **171** wurde anschließend in Pyridin gelöst und

mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (212 mg, 0.92 mmol, 4.00 Äq.) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde 2 M HCl und DCM zugegeben und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung [PE:EA: (6:1)] an Kieselgel wurde Ester **172** (70 mg, 0.10 mmol, 43% d. Th.) als gelbes zähes Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (6:1)]: $R_f = 0.22$.

$[\alpha]_D^{25} +0.91$ (c 0.55, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.94 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.54-1.58 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.63-1.70 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.68 (m, 3H, COCCH₃), 1.80 (d, $^4J = 1.0$ Hz, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.82 (d, $^4J = 1.1$ Hz, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 2.17-2.21 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.27-2.31 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.31-2.38 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.54-2.62 (m, 1H, CHCHCH₂), 3.01 (dd, $^3J = 1.6$ Hz, $^3J = 10.8$ Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.95 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, CHCH₂O), 5.48-5.52 (m, 1H, CHCH₂O), 5.71-5.73 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 5.76 (d, $^3J = 10.7$ Hz, 1H, CH₂CHCHCH), 6.59-6.61 (m, 1H, CHCH₂CHCH), 9.09 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, *o*-Ph-*H*), 9.16 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, *o*-Ph-*H*), 9.20 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, *p*-Ph-*H*), 9.23 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, *p*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 11.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 16.0 (COCCH₃), 16.6 (CH₂CH₂CCH₃), 20.7 [CH(CH₃)₂], 21.4 [CH(CH₃)₂], 25.3 (CHCHCH₂), 25.7 (CH₂CH₂CCH₃), 29.3 [CH(CH₃)₂], 38.7 (CH₂CH₂CCH₃), 42.7 (CHCHCH₂), 51.2 (CHCHCH₂), 63.4 (CHCH₂O), 82.1 (CH₂CHCHCH), 117.8 (CHCH₂O), 122.3 (*p*-Ph-*C*), 122.3 (*p*-Ph-*C*), 129.4 (2C, *o*-Ph-*C*), 129.5 (2C, *o*-Ph-*C*), 131.3 (CH₃CCHCH₂CH₂), 132.6 (CHCH₂CH₂), 134.1 (2C, Ph-*C*_q), 135.0 (COCCH₃), 141.9 (CHCH₂CHCH), 143.3 (CH₂CH₂CCH₃), 148.6 (2C, *m*-Ph-*C*), 148.7 (2C, *m*-Ph-*C*), 161.4 (OCOPh), 162.5 (OCOPh), 199.2 (CO).

MS (ESI⁻): m/z (%) = 743/744 (100/37) [M+Cl]⁻.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3102 (w), 2961 (w), 2924 (w), 2900 (w), 1727 (s), 1668 (m), 1629 (w), 1542 (s), 1460 (m), 1342 (s), 1272 (s), 1161 (s), 1075 (m), 1038 (w), 939 (m), 919 (m), 825 (w), 752 (s), 719 (s), 666 (w), 566 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 (4.75), 225 (4.62).

HRESIMS ber. für C₃₄H₃₆O₁₃N₄Cl [M+Cl]⁻: 743.1968, gef. 743.1981.

Daten des instabilen Diols **171**:

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: $R_f = 0.31$.

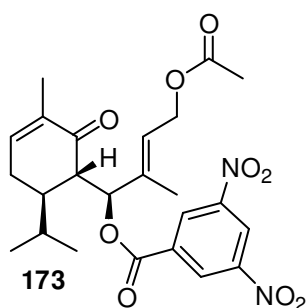
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.88 [m, 6H, CH(CH₃)₂], 1.48-1.50 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.57-1.64 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.61 (s, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.67 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.78 (s, 3H, COCCH₃), 2.08-2.11 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.17-2.23 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.23-2.27 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.40-2.45 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.55-2.57 (m, 1H, CHCHCH₂), 4.10-4.18 (m, 3H, CHCH₂OH, CH₂CHCHCH), 5.38-5.40 (m, 1H, CHCH₂OH), 5.41-5.43 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 6.62-6.63 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.8 (COCCH₃), 16.1 (CH₂CH₂CCH₃), 20.8 [CH(CH₃)₂], 21.2 [CH(CH₃)₂], 25.4 (CHCHCH₂), 25.6 (CH₂CH₂CCH₃), 29.5 [CH(CH₃)₂], 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.4 (CHCHCH₂), 52.9 (CHCHCH₂), 59.3 (CHCH₂OH), 77.8 (CH₂CHCHCH), 124.1 (CHCH₂OH), 129.3 (CHCH₂CH₂), 134.7 (COCCH₃), 135.4 (CH₃CCHCH₂CH₂), 138.7 (CH₂CH₂CCH₃), 143.7 (CHCH₂CHCH), 202.2 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 321 (32) [M+H]⁺, 641/642 (100/40) [2M+H]⁺.

HRESIMS ber. für C₂₀H₃₃O₃ [M+H]⁺: 321.2430, gef. 321.2430.

(1*S*,*E*)-4-Acetoxy-1-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-2-methylbut-2-enyl-3,5-dinitrobenzoat (173**)**



Zu einer Lösung von **150a** (25 mg, 0.085 mmol, 1.00 Äq.) in Pyridin (1.0 mL) wurde bei RT 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (39 mg, 0.17 mmol, 2.00 Äq.) gegeben. Nach 1.0 h wurde auf Eis/Wasser gegossen und mit 2 M HCl angesäuert. Anschließend wurde dreimal mit DCM extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung [PE:EA: (3:1)] an Kieselgel wurde **173** (41 mg, 0.084 mmol, 99% d. Th.) als erstarrtes gelbliches Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (2:1)]: R_f = 0.74.

$[\alpha]_D^{25}$ +17.1 (c 0.93, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 [d, ³ J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.94 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.68-1.74 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.74 (m, 3H, COCCH₃), 1.83-1.86 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.86 (s, 3H, CH₃CHCH₂O), 2.03 (s, 3H, OCOCH₃), 2.37-2.44 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 2.70-2.78 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 3.07 (dd, ³ J = 2.3 Hz, ³ J = 8.5 Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.53 (dd, ² J = 13.1 Hz, ³ J = 6.6 Hz, 1H, CH₂O), 4.62 (dd, ² J = 13.1 Hz, ³ J = 6.8 Hz, 1H, CH₂O), 5.56 (t, ³ J = 6.6 Hz, 1H, CHCH₂O), 5.80 (d, ³ J = 8.5 Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 6.69-6.70 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

9.10 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, *o*-Ph-*H*), 9.24 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, *p*-Ph-*H*).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.8$ ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 15.8 (COCCH_3), 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.7 (OCOCH_3), 21.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.0 (CH_2CHCHCH), 29.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 41.1 (CH_2CHCHCH), 52.0 (CH_2CHCHCH), 60.2 (CH_2O), 80.2 (CH_2CHCHCH), 122.5 (*p*-Ph-*C*), 124.1 (CCHCH_2O), 129.3 (2C, *o*-Ph-*C*), 133.6 (Ph-*C*_q), 136.0 (COCCH_3), 136.6 (CCHCH_2O), 142.9 (CHCH_2CHCH), 148.9 (2C, *m*-Ph-*C*), 161.5 (OCOPh), 170.6 (OCOCH_3), 197.4 (CO).

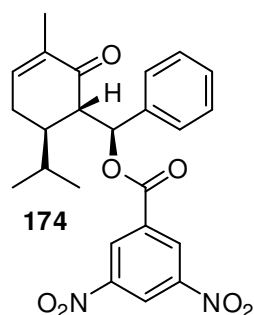
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 488 (2) [M^+], 428 (13), 337 (10), 303 (100), 277 (22), 203 (37), 195 (95), 173 (99), 149 (45), 109 (68), 82 (87).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3103$ (w), 2962 (w), 2927 (w), 2897 (w), 1733 (s), 1671 (m), 1629 (w), 1544 (s), 1459 (w), 1367 (s), 1269 (s), 1229 (s), 1160 (s), 1076 (w), 1024 (m), 950 (m), 920 (m), 755 (m), 719 (s), 606 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 207 (4.51), 225 (4.42).

HREIMS ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_9$: 488.1794, gef. 488.1781.

(*S*)-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl](phenyl)methyl-3,5-dinitrobenzoat (174**)**



Zu einer Lösung von **149a** (100 mg, 0.39 mmol, 1.00 Äq.) in Pyridin (2.0 mL) wurde bei RT 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (178 mg, 0.77 mmol, 2.00 Äq.) gegeben. Nach 2.0 h wurde auf Eis/Wasser gegossen und mit 2 M HCl angesäuert. Anschließend wurde dreimal mit DCM extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung [PE:EA: (5:1)] an Kieselgel wurde **174** (140 mg, 0.31 mmol, 80% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.48$.

$[\alpha]_D^{23} +33.4$ (c 0.55, CHCl_3).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80$ [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.89 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.67-1.75 [m, 4H, COCCH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.96-1.99 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 2.36-2.43 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 2.69-2.77 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 3.16 (dd, $^3J = 2.9$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 6.45 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 6.71-6.73 (m, 1H, CHCH_2CHCH), 7.30-7.39 (5H, *o*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 9.14 [d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, *o*-Ph-(NO_2)₂-*H*], 9.24 [d, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, *p*-Ph-(NO_2)₂-*H*].

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.9 (COCCH_3), 20.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.2 (CH_2CHCHCH), 30.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 41.1 (CH_2CHCHCH), 55.1 (CH_2CHCHCH), 78.5 (CH_2CHCHCH), 122.6 [$p\text{-Ph}-(\text{NO}_2)_2\text{-C}$], 126.3 (2C, $o\text{-Ph-C}$), 128.7 (2C, $m\text{-Ph-C}$), 128.8 ($p\text{-Ph-C}$), 129.4 [2C, $o\text{-Ph}-(\text{NO}_2)_2\text{-C}$], 133.7 [$\text{Ph}-(\text{NO}_2)_2\text{-C}_q$], 136.2 (COCCH_3), 137.2 (Ph-C_q), 143.3 (CHCH_2CHCH), 148.8 [2C, $m\text{-Ph}-(\text{NO}_2)_2\text{-C}$], 161.6 (OCOPh), 197.5 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (10) [M^+], 303 (37), 257 (51), 240 (30), 197 (37), 195 (50), 149 (24), 105 (100).

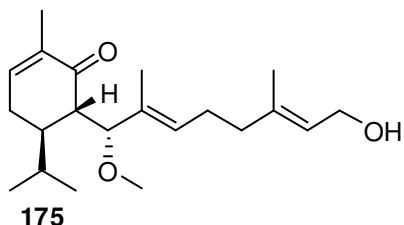
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3102 (w), 2960 (w), 2924 (w), 2877 (w), 1734 (m), 1665 (m), 1629 (w), 1542 (s), 1455 (w), 1343 (s), 1269 (s), 1159 (s), 1076 (m), 1029 (w), 968 (w), 919 (m), 819 (w), 768 (m), 719 (s), 699 (s), 562 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 208 (4.53), 228 (4.41).

HREIMS ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$: 452.1584, gef. 452.1572.

Schmelzpunkt: 49-53 °C.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-1-methoxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (175)



175

Zu einer Lösung von Alkohol **141** (150 mg, 0.41 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (4.0 mL) wurde unter Ar-Atmosphäre Protonenschwamm (266 mg, 1.24 mmol, 3.00 Äq.) und Meerweinsalz (183 mg, 1.24 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und 3.0 h bei RT gerührt. Dann wurde über Celite abfiltriert und

mit DCM gewaschen. Die organische Phase wurde mit ges. NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und an Kieselgel adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Vorreinigung wurde das verunreinigte Zwischenprodukt in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1, 4.0 mL) gelöst und LiOH (19 mg, 0.80 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben. Nach 2 d bei RT wurde mit 2 M HCl neutralisiert, mit ges. NH_4Cl -Lösung verdünnt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 , Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt [PE:EA: (1:1)]. **175** (40 mg, 0.12 mmol, 29% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: R_f = 0.26.

$[\alpha]_D^{25}$ +29.4 (c 0.36, CHCl_3).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 [d, 3J = 6.6 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.86 [d,

$^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.28 (s, 1H, OH), 1.39-1.45 (m, 1H, CHCHCH_2), 1.51-1.62 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.55 [s, 3H, $\text{CH}(\text{OMe})\text{CCH}_3$], 1.69 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.78 (ddd, $^4J = 2.6$ Hz, $^5J = 1.4$ Hz, $^5J = 1.4$ Hz, 3H, COCCH_3), 2.09-2.13 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.13-2.30 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, CHCHCH_2), 2.39-2.49 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.70 (dd, $^3J = 1.8$ Hz, $^3J = 10.3$ Hz, 1H, CHCHCH_2), 3.06 (s, 3H, OCH_3), 3.67 [d, $^3J = 10.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{OMe})\text{CCH}_3$], 4.16 (d, $^2J = 6.9$ Hz, 2H, CHCH_2OH), 5.40-5.47 (m, 2H, CHCH_2CH_2 , CHCH_2OH), 6.44-6.47 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.9$ [$\text{CH}(\text{OMe})\text{CCH}_3$], 16.0 (COCCH_3), 16.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 20.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.6 (CHCHCH_2), 25.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 29.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 39.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 42.8 (CHCHCH_2), 52.0 (CHCHCH_2), 55.9 (OCH_3), 59.3 (CHCH_2OH), 87.6 [$\text{CH}(\text{OMe})\text{CCH}_3$], 123.9 (CHCH_2OH), 130.7 (CHCH_2CH_2), 133.2 [$\text{CH}(\text{OMe})\text{CCH}_3$], 134.6 (COCCH_3), 138.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 140.9 (CHCH_2CHCH), 200.7 (CO).

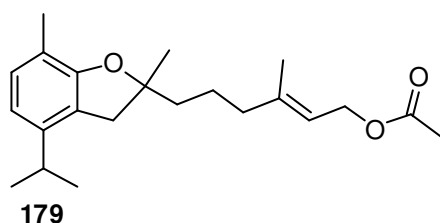
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 334 (6) [M^+], 316 (8), 303 (7), 284 (9), 273 (12), 259 (15), 248 (19), 219 (15), 183 (43), 165 (66), 151 (50), 133 (100), 123 (86), 109 (58), 93 (47), 85 (67), 81 (49).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3440$ (br), 2957 (m), 2924 (m), 2893 (m), 2820 (w), 1671 (s), 1448 (m), 1436 (m), 1367 (m), 1239 (w), 1177 (w), 1092 (s), 1032 (s), 937 (w), 854 (w), 598 (w), 555 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 (4.06), 236 (3.80), 321 (2.19).

HREIMS ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$: 334.2508, gef. 334.2507.

(*E*)-6-(4-Isopropyl-2,7-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-2-yl)-3-methylhex-2-enylacetat (**179**)



Zu einer Lösung von **141** (1.0 g, 2.76 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethoxymethan (5.6 mL) wurde LiBr (48 mg, 0.56 mmol, 0.20 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure (53 mg, 0.28 mmol, 0.10 Äq.) gegeben und bei RT 16 h gerührt. Dann wurde ges. NaCl-Lösung zugegeben und dreimal mit

Et_2O extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [PE:EA: (15:1) \rightarrow (10:1) \rightarrow (5:1)] gereinigt. Dabei wurden Dihydrobenzofuran **179** (430 mg, 1.25 mmol, 45% d. Th.) und MOM-Produkt **178** (165 mg, 0.41 mmol, 15% d. Th.) als farblose Öle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.53$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.21 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.42 (s, 3H, CCH₂CCH₃), 1.52-1.56 (m, 2H, CH₂CCH₂CH₂CH₂), 1.66-1.71 (m, 2H, CH₂CCH₂CH₂CH₂), 1.68 (s, 3H, CH₃CCHCH₂), 2.04 (s, 3H, OCOCH₃), 2.04-2.08 (m, 2H, CH₂CCH₂CH₂CH₂), 2.15 (s, 3H, CH₃CCHCH), 2.81 [sept, 3J = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 2.90 (d, 2J = 15.3 Hz, 1H, CH₂CCH₂CH₂CH₂), 3.01 (d, 2J = 15.4 Hz, 1H, CH₂CCH₂CH₂CH₂), 4.58 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H, CHCH₂O), 5.32-5.36 (m, 1H, CHCH₂O), 6.63 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, CH₃CCHCH), 6.90 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, CH₃CCHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.1 (CH₃CCHCH), 16.3 (CH₃CCHCH₂), 21.0 (OCOCH₃), 22.0 (CH₂CCH₂CH₂CH₂), 22.8 [CH(CH₃)₂], 22.9 [CH(CH₃)₂], 26.7 (CCH₂CCH₃), 31.3 [CH(CH₃)₂], 39.6 (CH₂CCH₂CH₂CH₂), 40.4 (CH₂CCH₂CH₂CH₂), 40.8 (CH₂CCH₂CH₂CH₂), 61.3 (CHCH₂O), 87.7 (CCH₂CCH₃), 116.0 (CH₃CCHCH), 116.7 (CH₃CCHCH), 118.6 (CHCH₂O), 123.6 (OCCCH), 129.4 (CH₃CCHCH), 142.0 (CH₃CCHCH₂), 142.8 (OCCCH), 157.1 (OCCCH), 171.1 (OCOCH₃).

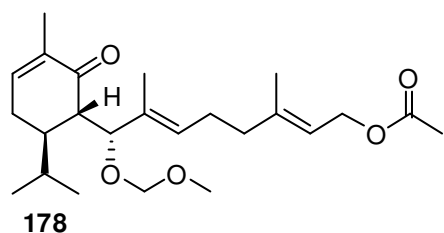
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (60) [M⁺], 284 (43), 201 (30), 189 (60), 173 (62), 161 (78), 147 (100), 121 (45).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2870 (w), 1738 (s), 1588 (w), 1456 (m), 1418 (m), 1366 (m), 1267 (m), 1228 (s), 1046 (w), 1022 (m), 967 (m), 895 (w), 802 (m), 634 (w), 608 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 207 (4.46), 222 (3.91), 284 (3.41).

HREIMS ber. für C₂₂H₃₂O₃: 344.2351, gef. 344.2357.

(*R*,2*E*,6*E*)-8-[(1*S*,6*R*)-6-Isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-8-(methoxymethoxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (178)



DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.22.

$[\alpha]_D^{25} +62.3$ (c 1.49, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 [d, 3J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.89 [d, 3J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.38-1.43 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.56 [d, 4J = 0.9 Hz, 3H, CH(OMOM)CCH₃], 1.56-1.63 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.70 (d, 4J = 0.8 Hz, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.79 (ddd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 1.3 Hz, 5J = 1.3 Hz, 3H, COCCH₃), 2.05 (s, 3H, OCOCH₃), 2.09-2.14 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.18-2.29 (m, 3H, CH₂CH₂CCH₃, CHCHCH₂), 2.40-2.51 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.78 (dd, 3J = 1.7 Hz, 3J = 10.7 Hz, 1H, CHCHCH₂), 3.18 (s, 3H, OCH₃), 4.18 [d, 3J = 10.7 Hz, 1H, CH(OMOM)CCH₃], 4.34 (d, 2J = 6.9 Hz, 1H, OCH₂OCH₃), 4.54 (d, 2J = 6.9 Hz, 1H, OCH₂OCH₃), 4.58 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H, CHCH₂O), 5.31-5.36 (m, 1H, CHCH₂O), 5.45-

5.50 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 6.48-6.51 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 [CH(OMOM)CCH₃], 16.0 (COCCH₃), 16.2 (CH₂CH₂CCH₃), 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.0 (OCOCH₃), 21.5 [CH(CH₃)₂], 25.5 (CHCHCH₂), 25.6 (CH₂CH₂CCH₃), 29.0 [CH(CH₃)₂], 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.9 (CHCHCH₂), 51.5 (CHCHCH₂), 55.3 (OCH₃), 61.2 (CHCH₂O), 81.1 [CH(OMOM)CCH₃], 92.2 (OCH₂OCH₃), 118.9 (CHCH₂O), 131.6 (CHCH₂CH₂), 132.4 [CH(OMOM)CCH₃], 134.3 (COCCH₃), 141.3 (CH₂CH₂CCH₃), 141.5 (CHCH₂CHCH), 171.0 (OCOCH₃), 200.6 (CO).

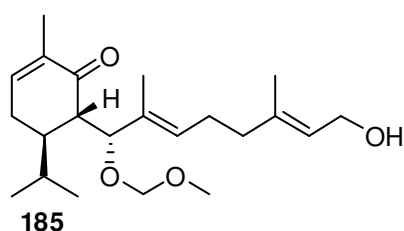
MS (ESI): m/z (%) = 429/430 (100/24) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2892 (w), 1737 (m), 1678 (m), 1439 (w), 1366 (m), 1229 (s), 1150 (m), 1091 (m), 1041 (s), 1018 (s), 962 (m), 937 (m), 917 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.14), 236 (3.79), 329 (2.10).

HRESIMS ber. für C₂₄H₃₈O₅Na [M+Na]⁺: 429.2617, gef. 429.2614.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-1-(methoxymethoxy)-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (185)



185

178 (215 mg, 0.53 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1, 2.0 mL) gelöst und LiOH (71 mg, 31.5 mmol, 5.60 Äq.) zugegeben und bei RT 7 d gerührt. Danach wurde 2 M HCl-Lösung zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert

und im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (6:4)] wurde **185** (155 mg, 0.43 mmol, 81% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: R_f = 0.41.

$[\alpha]_D^{25}$ +49.5 (c 1.10, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 [d, ³ J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.89 [d, ³ J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.40-1.45 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.55 [d, ⁴ J = 0.8 Hz, 3H, CH(OMOM)CCH₃], 1.53-1.69 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.65 (m, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.78 (ddd, ⁴ J = 2.6 Hz, ⁵ J = 1.4 Hz, ⁵ J = 1.4 Hz, 3H, COCCH₃), 1.86 (s, 1H, OH), 2.01-2.38 (m, 5H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃, CHCHCH₂), 2.40-2.52 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.78 (dd, ³ J = 1.7 Hz, ³ J = 10.7 Hz, 1H, CHCHCH₂), 3.17 (s, 3H, OCH₃), 4.18 [d, ³ J = 10.7 Hz, 1H, CH(OMOM)CCH₃], 4.06-4.18 (m, 2H, CHCH₂O), 4.35 (d, ² J = 6.8 Hz, 1H, OCH₂OCH₃), 4.54 (d, ² J = 6.8 Hz, 1H, OCH₂OCH₃), 5.36-5.42 (m,

^1H , CHCH_2O), 5.42-5.48 (m, ^1H , CHCH_2CH_2), 6.48-6.51 (m, ^1H , CHCH_2CHCH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.9 [$\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 15.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 15.9 (COCCH_3), 20.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 25.5 (CHCHCH_2), 29.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 42.8 (CHCHCH_2), 51.5 (CHCHCH_2), 55.1 (OCH_3), 59.1 (CHCH_2O), 81.1 [$\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 91.8 (OCH_2OCH_3), 124.7 (CHCH_2O), 131.7 [$\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 132.2 (CHCH_2CH_2), 134.3 (COCCH_3), 138.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 141.5 (CHCH_2CHCH), 200.6 (CO).

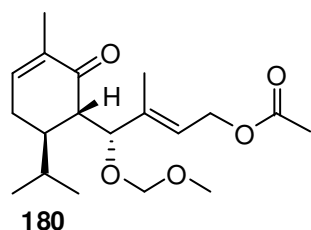
MS (ESI): m/z (%) = 387/388 (100/24) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3440 (br), 2954 (w), 2925 (w), 2892 (w), 1670 (m), 1437 (w), 1367 (w), 1150 (m), 1091 (m), 1042 (s), 1018 (s), 967 (w), 917 (m), 730 (m), 594 (w), 562 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.14), 237 (3.82), 324 (2.28).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{ONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 387.2512, gef. 387.2508.

(4*R*,*E*)-4-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-4-(methoxymethoxy)-3-methylbut-2-enylacetat (180**)**



Zu einer Lösung von **150** (300 mg, 1.02 mmol, 1.00 Äq.) in Dimethoxymethan (2.0 mL) wurde LiBr (18 mg, 0.20 mmol, 0.20 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure (19 mg, 0.10 mmol, 0.10 Äq.) gegeben und bei RT 15 h gerührt. Dann wurde ges. NaCl-Lösung zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert.

Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [PE:EA: (9:1) \rightarrow (5:2)] gereinigt. Dabei wurden MOM-Produkt **180** (140 mg, 0.41 mmol, 41% d. Th.) und Dihydrobenzofuran **181** (58 mg, 0.21 mmol, 21% d. Th.) als farblose Öle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:2)]: R_f = 0.28.

$[\alpha]_D^{24} +63.8$ (c 0.99, CHCl_3).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.87-0.89 [m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.40-1.44 (m, ^1H , CHCHCH_2), 1.56-1.66 [m, ^1H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.56 [s, 3H, $\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 1.78-1.79 (m, 3H, COCCH_3), 2.05 (s, 3H, OCOCH_3), 2.23-2.29 (m, ^1H , CHCHCH_2), 2.44-2.50 (m, ^1H , CHCHCH_2), 2.78 (d, 3J = 10.5 Hz, ^1H , CHCHCH_2), 3.18 (d, 4J = 1.5 Hz, 3H, OCH_3), 4.24 [d, 3J = 10.5 Hz, ^1H , $\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 4.37 (dd, 2J = 7.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, ^1H , OCH_2OCH_3), 4.53 (dd, 2J = 7.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, ^1H , OCH_2OCH_3), 4.66 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, CHCH_2O), 5.67 (t, 3J = 6.5 Hz, ^1H , CHCH_2O), 6.51-6.53 (m, ^1H , CHCH_2CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 10.5 [$\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 15.8 (COCCH_3), 20.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.7 (OCOCH_3), 21.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.4 (CHCHCH_2), 29.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42.6 (CHCHCH_2), 51.5 (CHCHCH_2), 55.3 (OCH_3), 60.4 (CHCH_2O), 80.5 [$\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 92.7 (OCH_2OCH_3), 125.7 (CHCH_2O), 137.6 [$\text{CH}(\text{OMOM})\text{CCH}_3$], 134.4 (COCCH_3), 141.4 (CHCH_2CHCH), 170.6 (OCOCH_3), 199.8 (CO).

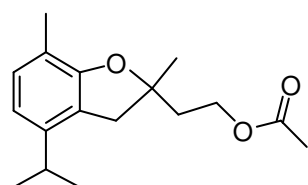
MS (ESI): m/z (%) = 361/362 (100/20) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2892 (w), 1739 (m), 1678 (m), 1439 (w), 1367 (m), 1228 (s), 1151 (m), 1090 (m), 1017 (s), 964 (m), 938 (m), 917 (m), 603 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 202 (3.87), 241 (3.76), 32 (2.05).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 361.1991, gef. 361.1989.

2-(4-Isopropyl-2,7-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-2-yl)ethylacetat (181)



181

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:2)]: R_f = 0.78.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.21 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.21 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.48 (s, 3H, CCH_2CCH_3), 2.02 (s, 3H, OCOCH_3), 2.04-2.13 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 2.14 (s, 3H, CH_3CCHCH), 2.80 [sept, 3J = 6.9 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.95 (d, 2J = 15.4 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 3.10 (d, 2J = 15.4 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 4.22-4.26 (m, 2H, CH_2O), 6.64 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, CH_3CCHCH), 6.91 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, CH_3CCHCH).

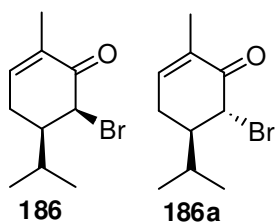
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.0 (CH_3CCHCH), 20.9 (OCOCH_3), 22.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 22.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.9 (CCH_2CCH_3), 31.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 39.7 ($\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 41.0 ($\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 60.9 (CH_2O), 86.0 (CCH_2CCH_3), 116.5 (CH_3CCHCH), 116.9 (CH_3CCHCH), 123.2 (OCCCH), 129.5 (CH_3CCHCH), 142.9 (OCCCH), 156.9 (OCCCH), 170.9 (OCOCH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (50) [M^+], 201 (25), 173 (100), 147 (18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2929 (w), 2871 (w), 1739 (s), 1588 (w), 1502 (w), 1457 (w), 1418 (m), 1366 (m), 1319 (w), 1230 (s), 1132 (w), 1032 (m), 969 (m), 898 (w), 882 (w), 803 (m), 633 (w), 606 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 205 (4.54), 220 (3.92), 284 (3.39).

HREIMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$: 276.1726, gef. 276.1723.

(5*R*,6*S*)-6-Brom-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (186)**(5*R*,6*R*)-6-Brom-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (186a)**

Bei RT wurde zu einer Lösung von Alkohol **141** (250 mg, 0.69 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (9.0 mL) PPh_3 (221 mg, 1.23 mmol, 1.78 Äq.) und CBr_4 (282 mg, 0.85 mmol, 1.23 Äq.) gegeben und 5.5 h gerührt. Anschließend wurde ges. NaHCO_3 -Lösung zugegeben, dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und der erhaltene Feststoff an Kieselgel adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE:EA: (40:1) \rightarrow (10:1)] wurde ein Gemisch zweier Diastereomere **186**, **186a** (25 mg, 0.11 mmol, 17% d. Th.) im Verhältnis 3.6:1 als gelbliches Öl erhalten. Zusätzlich konnten Dihydrobenzofuran **1177** (20 mg, 0.06 mmol, 8% d. Th.) und Aldehyd **139** (20 mg, 0.10 mmol, 15% d. Th.) als farblose Öle isoliert werden.

Diastereomer 186:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.99 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.45-1.54 (m, 1H, CHCHCH_2), 1.69-1.79 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.83-1.84 (m, 3H, COCCH_3), 2.26-2.36 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.62-2.73 (m, 1H, CHCHCH_2), 4.47 (dd, 3J = 2.7 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H, CHCHCH_2), 6.72-6.75 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.0 (COCCH_3), 19.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 19.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27.7 (CHCHCH_2), 30.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 46.6 (CHCHCH_2), 54.9 (CHCHCH_2), 132.7 (COCCH_3), 145.4 (CHCH_2CHCH), 193.0 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230/232 (18/18) [M^+], 150 (51), 108 (50), 82 (100).

HREIMS ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}^{79}\text{Br}$: 230.03063, gef. 230.03202.

Diastereomer 186a:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.96 [d, 3J = 6.6 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.83-1.84 (m, 3H, COCCH_3), 1.87-1.98 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.11-2.16 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.26-2.36 (m, 1H, CHCHCH_2), 2.62-2.73 (m, 1H, CHCHCH_2), 4.53 (dd, 3J = 6.7 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, CHCHCH_2), 6.66-6.69 (m, 1H, CHCH_2CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.2 (COCCH_3), 19.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.7 (CHCHCH_2), 29.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.7 (CHCHCH_2), 55.3 (CHCHCH_2), 133.7 (COCCH_3), 143.7 (CHCH_2CHCH), 192.0 (CO).

MS (EI): m/z (%) = 230/232 (9/9) [M^+], 150 (40), 108 (40), 82 (100).

HREIMS ber. für $C_{10}H_{15}O^{79}Br$: 230.0306, gef. 230.0325.

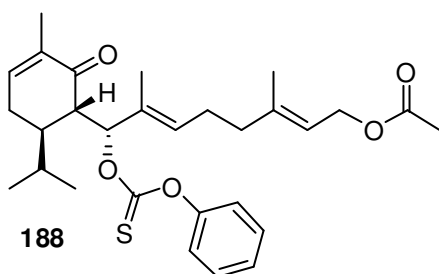
Mischung beider Diastereomere:

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.33$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963$ (m), 2927 (w), 2874 (w), 2830 (w), 1673 (s), 1451 (w), 1426 (w), 1385 (m), 1369 (m), 1241 (w), 1197 (w), 1161 (w), 1139 (w), 1083 (m), 1045 (w), 937 (w), 856 (w), 725 (m), 682 (w), 628 (m), 556 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 246 (3.83), 246 (2.22).

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-[(1*S*,6*R*)-6-Isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethyl-8-(phenoxycarbonothioxy)octa-2,6-dienylacetat (188**)**



Zu einer Lösung von **141** (100 mg, 0.27 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Pyridin (3.0 mL) wurde bei RT Phenylchlorothionocarbonat (**187**) (0.06 mL, 0.41 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und 16 h gerührt. Anschließend wurde ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges.

$NaCl$ -Lösung und 1 M HCl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (7:1)] wurde **188** (70 mg, 0.14 mmol, 52% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.46$.

$[\alpha]_D^{25} +17.4$ (c 0.63, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.80$ [d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.94 [d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 1.72-1.73 (m, 3H, $CH_2CH_2CCH_3$), 1.72-1.84 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$], 1.74 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 3H, $CH_3CCHCH_2CH_2$), 1.77 (ddd, $^4J = 2.8$ Hz, $^5J = 1.4$ Hz, $^5J = 1.4$ Hz, 3H, $COCCH_3$), 1.88-2.04 (m, 3H, $CHCHCH_2$, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.04 (s, 3H, $OCOCH_3$), 2.04-2.25 (m, 3H, $CHCHCH_2$, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.28-2.39 (m, 1H, $CHCHCH_2$), 3.13 (dd, $^3J = 9.4$ Hz, $^3J = 11.2$ Hz, 1H, $CHCHCH_2$), 3.91-3.96 (m, 1H, $CH_2CHCHCH$), 4.58 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, $CHCH_2O$), 5.33-5.41 (m, 2H, $CHCH_2O$, $CHCH_2CH_2$), 6.70-6.73 (m, 1H, $CHCH_2CHCH$), 7.15-7.18 (m, 2H, *o*-Ph-*H*), 7.20-7.25 (m, 1H, *p*-Ph-*H*), 7.34-7.40 (m, 2H, *m*-Ph-*H*).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.1$ ($CH_3CCHCH_2CH_2$), 16.1 ($COCCH_3$), 16.4 ($CH_2CH_2CCH_3$), 16.5 [$CH(CH_3)_2$], 20.7 [$CH(CH_3)_2$], 21.0 ($OCOCH_3$), 25.0

(CHCHCH₂), 28.6 [CH(CH₃)₂], 31.5 (CH₂CH₂CCH₃), 36.9 (CH₂CH₂CCH₃), 45.7 (CHCHCH₂), 50.5 (CHCHCH₂), 53.5 (CH₂CHCHCH), 61.2 (CHCH₂O), 119.1 (CHCH₂O), 121.4 (2C, *o*-Ph-C), 125.7 (CHCH₂CH₂), 126.0 (*p*-Ph-C), 129.4 (2C, *m*-Ph-C), 134.9 (COCCH₃), 136.4 (CH₃CCHCH₂CH₂), 141.1 (CH₂CH₂CCH₃), 143.7 (CHCH₂CHCH), 151.2 (Ph-C_q), 169.7 (OC₂SO), 171.1 (OCOCH₃), 199.2 (CO).

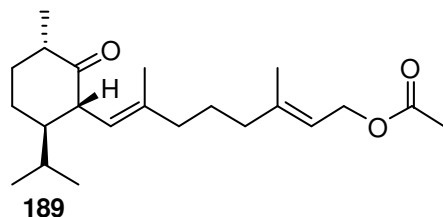
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 498 (2) [M⁺], 438 (8), 345 (17), 285 (35), 241 (22), 203 (42), 159 (25), 133 (100), 109 (24), 94 (50).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2927 (w), 2888 (w), 1725 (s), 1667 (m), 1591 (w), 1490 (w), 1452 (w), 1366 (m), 1231 (s), 1187 (m), 1161 (m), 1090 (s), 1023 (m), 1003 (m), 954 (w), 913 (w), 913 (w), 853 (w), 745 (m), 688 (m), 659 (w), 582 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.41), 221 (4.21).

HREIMS ber. für C₂₉H₃₈O₅S: 498.2440, gef. 498.2434.

(2*E*,7*E*)-8-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-Isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethyl-octa-2,7-dienylacetat (189**)**



In trockenem, entgasten Toluol (5.2 mL) wurde Ester **188** (375 mg, 0.75 mmol, 1.00 Äq.) unter Ar-Atmosphäre gelöst und AIBN (12 mg, 0.08 mmol, 0.10 Äq.) und *n*-Bu₃SnH (0.40 mL, 1.50 mmol, 2.00 Äq.) bei RT zugegeben. Dann wurde für 3.5 h auf 82 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das

Rohgemisch durch eine Kieselgel/KF-Säule^[150] filtriert und mit DCM nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (9:1)] wurde **189** (100 mg, 0.29 mmol, 39% d. Th.) und Ester **190** (91 mg, 0.18 mmol, 24% d. Th.) als farblose Öle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (9:1)]: R_f = 0.30.

$[\alpha]_D^{23} +16.4$ (c 0.70, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.79 [d, ³ J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.91 [d, ³ J = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.01 (d, ³ J = 6.4 Hz, 3H, CHCH₃), 1.26-1.38 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.44-1.60 (m, 4H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂, CHCHCCH₂CH₂CH₂), 1.53 (s, 3H, CHCHCCH₃), 1.70 (s, 3H, CH₃CCHCH₂O), 1.73-1.83 [m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂], 2.00-2.08 (m, 4H, CHCHCCH₂CH₂CH₂, CHCHCCH₂CH₂CH₂), 2.05 (s, 3H, OCOCH₃), 2.09-2.17 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.34-2.44 (m, 1H, CHCH₃), 3.02-3.07 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 4.59 (d, ³ J = 7.1 Hz, 2H, CHCH₂O), 5.02-5.04 (m, 1H, CHCHC), 5.33-5.37 (m, 1H, CHCH₂O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.6 (CHCH_3), 15.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 16.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 16.5 (CHCHCCH_3), 21.1 (OCOCH_3), 21.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 23.9 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 25.8 ($\text{CHCHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 35.4 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 39.0 ($\text{CHCHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 39.4 ($\text{CHCHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 45.5 (CHCH_3), 51.2 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 53.8 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 61.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 118.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 122.0 (CHCHCCH_3), 137.3 (CHCHCCH_3), 142.5 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 171.1 (OCOCH_3), 213.4 (CO).

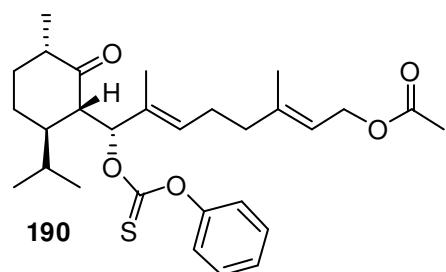
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 (10) [M^+], 305 (10), 288 (27), 245 (92), 220 (30), 193 (70), 177 (40), 149 (31), 138 (42), 134 (86), 119 (39), 107 (43), 95 (39), 81 (100), 69 (39), 55 (40).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2932 (m), 2869 (w), 1737 (s), 1708 (s), 1455 (w), 1366 (w), 1229 (s), 1123 (w), 1021 (m), 954 (w), 904 (w), 705 (w), 608 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 (3.98), 294 (1.63).

HREIMS ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$: 348.2665, gef. 348.2653.

(*R*,2*E*,6*E*)-8-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-Isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethyl-8-(phenoxycarbonothioxyloxy)octa-2,6-dienylacetat (190)



DC [Kieselgel, PE/EA: (9:1)]: R_f = 0.20.

$[\alpha]_D^{23}$ -14.4 (c 0.29, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.80 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.93 [d, 3J = 7.0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.02 (d, 3J = 7.0 Hz, 3H, CHCH_3), 1.27-1.38 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.46-1.63 (m, 2H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.66 (s, 3H, CHCHCCH_3), 1.69-1.83 [m 2H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.73 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.97-2.04 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.04 (s, 3H, OCOCH_3), 2.10-2.20 (m, 3H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.34-2.44 (m, 1H, CHCH_3), 3.05-3.10 (m, 1H, CHCHCH_2), 3.89-3.93 (m, 1H, CH_2CHCHCH), 4.57 (d, 3J = 7.1 Hz, 2H, CHCH_2O), 5.35-5.39 (m, 1H, CHCH_2O), 5.42 (d, 3J = 10.4 Hz, 1H, CHCH_2CH_2), 7.15-7.19 (m, 2H, *o*-Ph-*H*), 7.21-7.25 (m, 1H, *p*-Ph-*H*), 7.34-7.40 (m, 2H, *m*-Ph-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.6 (CHCH_3), 15.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 15.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 16.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 21.0 (OCOCH_3), 21.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 23.8 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 28.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 35.2 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 36.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 45.5 (CHCH_3), 51.0 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 53.3 ($\text{CHCHCHCH}_2\text{CH}_2$), 53.7 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 61.3 (CHCH_2O), 119.0 (CHCH_2O), 121.4 (2C, *o*-Ph-C), 126.0 (*p*-Ph-C), 126.5 ($\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 129.4 (2C, *m*-Ph-C), 134.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 141.2

(CH₂CH₂CCH₃), 151.3 (Ph-C_q), 169.8 (OCSO), 171.1 (OCOCH₃), 212.1 (CO).

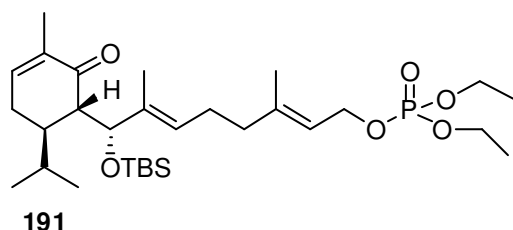
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 500 (2) [M⁺], 440 (4), 347 (20), 316 (18), 287 (56), 273 (37), 205 (50), 193 (37), 133 (100), 81 (56).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2932 (w), 2869 (w), 1726 (w), 1709 (m), 1592 (w), 1490 (w), 1454 (w), 1367 (w), 1231 (m), 1187 (m), 1161 (m), 1092 (s), 1022 (m), 1004 (m), 955 (w), 911 (w), 853 (w), 745 (m), 688 (m), 659 (w), 6007 (w), 581 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 (4.36).

HREIMS ber. für C₂₉H₄₀O₅S: 500.2597, gef. 500.2582.

4 Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.3

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienyl-diethylphosphat (191)

Unter N₂-Atmosphäre wurde **168** (868 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Pyridin (10 mL) gelöst und bei 0 °C Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.58 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde 2.5 h gerührt.

Anschließend wurde mit 2 M HCl verdünnt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach kurzer Filtersäule an Kieselgel [PE/EA (6:4)] wurde **191** (1.07 g, 1.88 mmol, 94% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: *R_f* = 0.55.

$[\alpha]_D^{25}$ -17.7 (*c* 0.57, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.11 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.09 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.85 [d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.34 (dt, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 6H, POCH₂CH₃), 1.38-1.40 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.50-1.61 [m, 4H, CH(CH₃)₂, CH(OSi)CCH₃], 1.71 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.75-1.76 (m, 3H, COCCH₃), 2.08-2.21 (m, 5H, CHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.40-4.49 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.64 (dd, ³*J* = 2.0 Hz, ³*J* = 9.8 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.11 (dq, ³*J* = 7.1 Hz, ³*J* = 14.2 Hz, 4H, POCH₂CH₃), 4.25 [d, ³*J* = 9.8 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.56 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CHCH₂OP), 5.33-5.36 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 5.40-5.44 (m, 1H, CHCH₂OP), 6.45-6.47 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.2 [Si(CH₃)], -4.7, [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 16.1 (COCCH₃), 16.1 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 16.3 (CH₂CH₂CCH₃), 18.1 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.4 [CH(CH₃)₂], 25.5 (CHCHCH₂), 25.5 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 29.4 [CH(CH₃)₂], 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.8 (CHCHCH₂), 53.9 (CHCHCH₂), 63.6 (d, ²*J* = 5.8 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 63.9 (d, ²*J* = 5.6 Hz, CHCH₂OP), 79.4 [CH(OSi)CCH₃], 119.4 (d, ³*J* = 6.9 Hz, CHCH₂OP), 127.3 (CHCH₂CH₂), 134.7 (COCCH₃), 136.8 [CH(OSi)CCH₃], 140.9 (CHCH₂CHCH), 141.9 (CH₂CH₂CCH₃), 200.4 (CO).

MS (FAB): *m/z* (%) = 593 (7) [M+Na]⁺, 571 (5) [M+H]⁺, 513 (5), 439 (10), 419 (14),

359 (32), 285 (100), 265 (75), 229 (12), 211 (18).

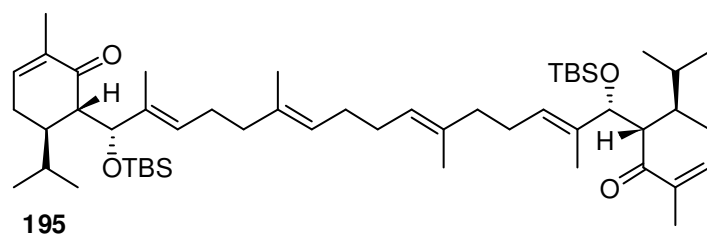
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2928 (m), 2895 (m), 2856 (m), 1678 (m), 1472 (w), 1462 (w), 1444 (w), 1388 (w), 1365 (m), 1256 (m), 1186 (w), 1166 (w), 1060 (s), 1032 (s), 1006 (s), 978 (s), 880 (m), 835 (s), 775 (s), 708 (w), 666 (w), 635 (w), 618 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.18), 236 (3.79), 324 (2.13).

HRFABMS ber. für $C_{30}H_{56}O_6SiP$ $[M+H]^+$: 571.3584, gef. 571.3567.

ber. für $C_{30}H_{55}O_6SiPNa$ $[M+Na]^+$: 593.3403, gef. 593.3391.

(5*R*,5'*R*,6*S*,6'*S*)-6,6'-[(5*R*,6*E*,10*E*,14*E*,18*E*,20*R*)-2,2,3,3,6,10,15,19,22,22,23,23-Dodecamethyl-4,21-dioxa-3,22-disilatetracos-6,10,14,18-tetraen-5,20-diyl]bis(5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon) (195)



Zu einer Lösung von **195** (250 mg, 0.44 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem, entgastem THF (44 mL) wurde käuflich erhältliches Sml_2 (0.1 M in THF, 11 mL, 1.10 mmol, 2.50 Äq.)

langsam zugetropft. Nach 1.0 h Rühren bei RT wurde 1 M HCl zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $Na_2S_2O_3$ -Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (50:1) \rightarrow (20:1)] wurden Dimer **195** (46 mg, 0.06 mmol, 25% d. Th.) als farbloses Öl erhalten. Außerdem konnten ein Gemische zweier Isomere **196** und **197** (51 mg, 0.12 mmol, 28% d. Th.) im Verhältnis [(**196**:**197**): (5:1)] isoliert werden, wobei Isomer **189** als 1:1-Gemisch zweier Diastereomere vorlag.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.30.

$[\alpha]_D^{25}$ -8.4 (c 0.28, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.10 [s, 6H, Si(CH_3)], -0.09 [s, 6H, Si(CH_3)], 0.82 [s, 18H, SiC(CH_3)₃], 0.84 [d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH_3)₂], 0.85 [d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH_3)₂], 1.39-1.42 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 1.51-1.59 [m, 2H, CH(CH_3)₂], 1.57 (s, 6H, CH_3 CCHCH₂CH₂C), 1.61 (s, 6H, CH_2 CH₂CCH₃), 1.75-1.76 (m, 6H, COCCH₃), 2.02-2.08 (m, 8H, CH_2 CH₂CCH₃, CH_2 CCHCH₂), 2.11-2.20 (m, 6H, CH_2 CH₂CCH₃, CHCHCHCH₂), 2.42-2.50 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 2.64 (dd, 3J = 1.6 Hz, 3J = 9.8 Hz, 2H, CHCHCHCH₂), 4.24 (d, 3J = 9.8 Hz, 2H, CHCHCHCH₂), 5.16 (br, 2H, CH_2 CCHCH₂), 5.35-5.38 (m, 2H, CHCH₂CH₂C), 6.44-6.46 (m, 2H, CHCHCHCH₂CH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = -5.2 [2C, Si(CH₃)], -4.7 [2C, Si(CH₃)], 10.1 (2C, CH₃CCHCH₂CH₂C), 15.8 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 16.1 (2C, COCCH₃), 18.1 [2C, SiC(CH₃)₃], 20.5 [2C, CH(CH₃)₂], 21.4 [2C, CH(CH₃)₂], 25.6 (2C, CHCHCHCH₂), 25.7 [6C, SiC(CH₃)₃], 26.0 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 28.3 (2C, CH₂CCHCH₂), 29.4 [2C, CH(CH₃)₂], 39.1 (2C, CHCH₂CH₂C), 42.7 (2C, CHCHCHCH₂), 53.9 (2C, CHCHCHCH₂), 79.6 (2C, CHCHCHCH₂), 124.5 (2C, CH₂CCHCH₂), 128.2 (2C, CHCH₂CH₂C), 134.7 (2C, COCCH₃), 134.7 (2C, CHCH₂CH₂C), 136.1 (2C, CHCCHCH₂CH₂), 140.8 (2C, CHCH₂CHCHCH), 200.5 (2C, CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 777 (7) [M-*t*Bu]⁺, 647 (12), 625 (8), 551 (12), 417 (95), 267 (30), 165 (23), 93 (22), 81 (35), 75 (100).

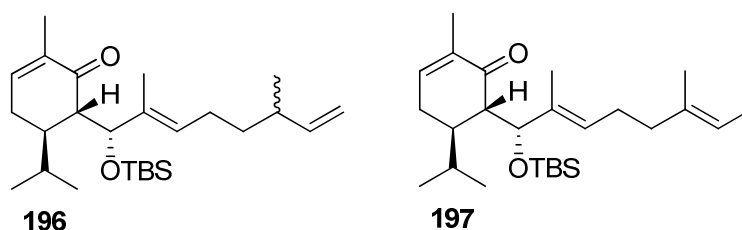
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2927 (m), 2893 (m), 2856 (m), 1660 (m), 1462 (w), 1387 (w), 1364 (w), 1251 (m), 1060 (s), 1007 (w), 880 (m), 836 (s), 775 (s), 668 (w), 585 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.44), 234 (4.10), 330 (2.43).

HREIMS ber. für C₄₈H₈₁O₄Si₂ [M-*t*Bu]⁺: 777.5674, gef. 777.5648.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,6-dimethylocta-2,7-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (196)

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (197)



Isomer **196**: Mischung zweier Diastereomere im Verhältnis 1:1

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = -0.10 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.09 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.08 [s, 6H, Si(CH₃)], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.84 [d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 0.85 [d, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.00 (d, 3J = 6.7 Hz, 3H, CH₃CHCHCH₂), 1.00 (d, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH₃CHCHCH₂), 1.31-1.38 (m, 4 H, CCHCH₂CH₂), 1.40-1.44 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 1.53-1.59 [m, 2H, CH(CH₃)₂], 1.56-1.57 (m, 6H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.75-1.77 (m, 6H, COCCH₃), 1.97-2.06 (m, 4H, CCHCH₂CH₂), 2.08-2.15 (m, 2H, CH₃CHCHCH₂), 2.15-2.22 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 2.41-2.51 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 2.63-2.65 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 4.26 (d, 3J = 9.8 Hz, 2H, CHCHCHCH₂), 4.92-4.95 (m, 3H, CH₃CHCHCH₂), 4.97-4.99 (m, 1H, CH₃CHCHCH₂), 5.35-5.39 (m, 2H, CCHCH₂CH₂), 5.64-5.74 (m, 2H, CH₃CHCHCH₂), 6.45-6.47 (m, 2H, CHCHCHCH₂CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.2$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -5.2 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 10.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 10.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 16.1 (2C, COCCH_3), 18.1 [2C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 20.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 20.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 20.6 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.4 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 25.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 25.5 (2C, CHCHCHCH_2), 25.8 [6C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 29.4 [2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 36.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 36.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 37.5 (2C, $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2$), 42.8 (2C, CHCHCHCH_2), 54.0 (2C, CHCHCHCH_2), 79.6 (CHCHCHCH_2), 79.6 (CHCHCHCH_2), 112.8 ($\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2$), 112.8 ($\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2$), 128.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 128.5 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 134.7 (2C, COCCH_3), 136.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 136.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 140.9 ($\text{CHCH}_2\text{CHCHCH}$), 140.9 ($\text{CHCH}_2\text{CHCHCH}$), 144.4 ($\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2$), 144.5 ($\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2$), 200.5 (2C, CO).

Isomer **197**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.10$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], -0.09 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.82 [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 0.84 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.85 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 - 1.41 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 1.52 - 1.60 [m, 10H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.75 - 1.76 (m, 3H, COCCH_3), 2.03 - 2.06 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.13 - 2.19 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$, CHCHCHCH_2), 2.41 - 2.50 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 2.62 - 2.65 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 4.23 (d, $^3J = 9.9$ Hz, CHCHCHCH_2), 5.19 - 5.23 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 5.31 - 5.35 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 6.45 - 6.46 (m, 1H, $\text{CHCHCHCH}_2\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.3$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.8 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 10.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 13.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 15.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 16.1 (COCCH_3), 18.1 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 20.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.5 (CHCHCHCH_2), 25.7 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 25.7 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 29.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 39.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 42.7 (CHCHCHCH_2), 53.9 (CHCHCHCH_2), 79.6 (CHCHCHCH_2), 118.7 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 128.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 134.6 (COCCH_3), 135.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 136.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 140.9 ($\text{CHCH}_2\text{CHCHCH}$), 200.6 (CO).

Mischung beider Isomere:

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.56$.

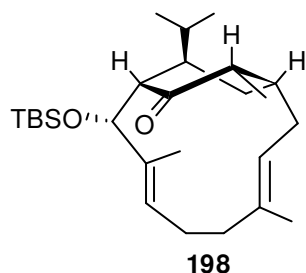
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 418 (1) [M^+], 361 (28), 267 (72), 209 (53), 165 (20), 135 (23), 95 (30), 81 (42), 75 (70), 73 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ (m), 2928 (m), 2894 (m), 2856 (m), 1680 (s), 1462 (w), 1364 (w), 1251 (m), 1060 (s), 1006 (w), 910 (w), 881 (m), 835 (s), 775 (s), 668 (w), 585 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.94), 236 (3.80), 323 (2.26), 420 (2.10).

HREIMS ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{Si}$ [$\text{M}-t\text{Bu}$] $^+$: 361.2563, gef. 361.2554.

(1*R*,3*E*,7*E*,9*R*,10*S*,12*S*,14*R*)-9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-14-isopropyl-4,8,12-trimethylbicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11-on (198**)**



Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (261 mg, 1.74 mmol, 3.28 Äq.) in entgastem, trockenen THF (16 mL) gerührt und Diiodethan (446 mg, 1.58 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Nach 3.0 h wurde zur blauen SmI₂-Lösung Phosphat **194** (300 mg, 0.53 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (53 mL) langsam zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei RT wurde 1 M HCl zugegeben und viermal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE (pur) → PE/EA (40:1) → (20:1)] wurde Bicyclus **198** (103 mg, 0.25 mmol, 46% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten. Zusätzlich konnte Dimer **195** (17 mg, 0.02 mmol, 8% d. Th.) isoliert werden.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.19$.

$[\alpha]_D^{25} +102.7$ (c 0.60, CHCl₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.88 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.93 [d, ³ J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.97 [d, ³ J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.11 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, COCHCH₃], 1.50-1.54 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.54 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.60 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.69-1.74 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.90-2.03 [m, 5H, CH(CH₃)₂, CHCHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃, CH₃CCHCH₂CH], 2.08-2.15 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃, CH₃CCHCH₂CH), 2.29-2.36 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃, CHCHCHCH₂), 2.41-2.46 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.61 (dd, ³ J = 6.9 Hz, ³ J = 13.6 Hz, 1H, COCHCH₃), 4.68 (dd, ³ J = 4.3 Hz, ³ J = 11.5 Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.10-5.13 (m, 1H, CHCH₂CH₂C), 5.31 (d, ³ J = 2.6 Hz, 1H, CHCHCHCH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = -5.2 [Si(CH₃)], -5.1 [Si(CH₃)], 11.5 (COCHCH₃), 12.7 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.4 (CH₂CH₂CCH₃), 18.2 [SiC(CH₃)₃], 19.7 [CH(CH₃)₂], 22.1 [CH(CH₃)₂], 25.2 (CH₂CH₂CCH₃), 25.9 [3C, SiC(CH₃)₃], 28.0 (CHCHCHCH₂), 29.3 (CH₃CCHCH₂CH), 30.4 [CH(CH₃)₂], 37.2 (CH₃CCHCH₂CH), 39.9 (CHCHCHCH₂), 40.0 (CH₂CH₂CCH₃), 45.4 (CH₃CHCO), 61.2 (CHCHCHCH₂), 73.7 (CHCHCHCH₂), 123.2 (CH₃CCHCH₂CH), 127.7 (CH₃CCHCH₂CH₂), 136.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 136.8 (CH₂CH₂CCH₃), 214.6 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 418 (2) [M⁺], 361 (8), 269 (2), 198 (100), 141 (84), 73 (31).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2929 (m), 2856 (m), 1702 (m), 1461 (w), 1387 (w), 1366 (w), 1254 (m), 1076 (m), 1057 (s), 1036 (s), 1005 (s), 896 (s), 859 (w), 834 (s), 814 (m),

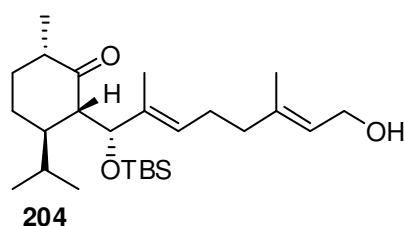
774 (s), 677 (w), 589 (w), 547 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (3.93).

HREIMS ber. für $C_{26}H_{46}O_2Si$: 418.3267, gef. 418.3264.

Schmelzpunkt: 57-59 °C.

(2S,3R,6S)-2-[(1R,2E,6E)-1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-8-hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (204)



Zu einer Lösung von **168** (2.50 g, 5.76 mmol, 1.00 Äq.) in Ethanol (33 mL) wurde bei 0 °C $BiCl_3$ (907 mg, 2.88 mmol, 0.5 Äq.) gegeben. Nach weiteren 5.0 min bei 0 °C wurde portionsweise $NaBH_4$ (876 mg, 23 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben und für 4.5 h bei 0 °C gerührt. Danach wurde vorsichtig Wasser zugegeben, filtriert und mit Wasser, ges. NH_4Cl -Lösung und DCM nachgewaschen. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE:EA: (6:1)] wurde **204** (1.76 g, 4.04 mmol, 70% d. Th.) als farbloses Öl erhalten. Als Nebenprodukte konnten Diastereomer **204a** (200 mg, 0.46 mmol, 8% d. Th.) sowie in Spuren Alkohol **205** (25 mg, 0.06 mmol, 1% d. Th.) als farblose Öle isoliert werden.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.38.

$[\alpha]_D^{25}$ -24.2 (c 1.37, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.03 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.01 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.82 [d, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 0.84 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 0.88 [s, 9H, Si(CH_3)₃], 1.09 (d, 3J = 6.9 Hz, 3H, COCH CH_3), 1.32-1.43 (m, 3H, CHCH CH_2CH_2 , CHCH CH_2CH_2 , OH), 1.47 [s, 3H, CH(OSi)C CH_3], 1.54-1.60 (m, 1H, CHCH CH_2CH_2), 1.69 (s, 3H, CH_2CH_2 C CH_3), 1.72-1.77 (m, 1H, CHCH CH_2CH_2), 1.92-2.09 [m, 4H, CH(CH_3)₂, CHCH CH_2CH_2 , CH_2CH_2 C CH_3], 2.12-2.25 (m, 3H, CH_2CH_2 C CH_3 , COCH CH_3), 2.38-2.41 (m, 1H, CHCH CH_2CH_2), 4.15 (d, 3J = 6.8 Hz, 2H, CH CH_2 OH), 4.79 [d, 3J = 3.6 Hz, 1H, CH(OSi)C CH_3], 5.42-5.44 (m, 1H, CH CH_2 OH), 5.46-5.49 (m, 1H, CH CH_2CH_2 C).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.1 [Si(CH_3)], -4.7 [Si(CH_3)], 13.6 [CH(OSi)C CH_3], 16.1 (COCH CH_3), 16.2 (CH_2CH_2 C CH_3), 16.6 [CH(CH_3)₂], 18.2 [Si(CH_3)₃], 21.1 [CH(CH_3)₂], 22.5 (CHCH CH_2CH_2), 25.7 (CH_2CH_2 C CH_3), 25.9 [3C, Si(CH_3)₃], 28.4

[CH(CH₃)₂], 31.5 (CHCHCH₂CH₂), 39.2 (CH₂CH₂CCH₃), 44.7 (CHCHCH₂CH₂), 45.0 (COCHCH₃), 58.2 (CHCHCH₂CH₂), 59.4 (CHCH₂OH), 76.1 [CH(OSi)CCH₃], 123.7 (CHCH₂OH), 126.0 (CHCH₂CH₂C), 134.9 [CH(OSi)CCH₃], 139.3 (CH₂CH₂CCH₃), 213.4 (CO).

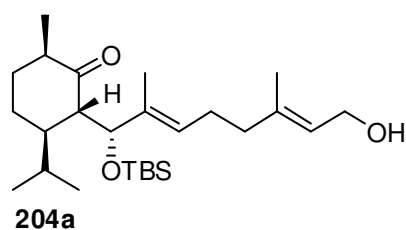
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436 (2) [M⁺], 361 (23), 293 (23), 265 (24), 225 (48), 151 (28), 133 (43), 75 (83), 73 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3389 (br), 2954 (m), 2926 (m), 2930 (m), 2858 (m), 1701 (m), 1461 (w), 1385 (w), 1365 (w), 1252 (m), 1087 (m), 1052 (s), 1006 (m), 881 (m), 836 (s), 811 (m), 774 (s), 679 (w), 666 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.05), 232 (2.85).

HREIMS ber. für C₂₆H₄₈O₃Si: 436.3373, gef. 434.3364.

(2S,3R,6R)-2-[(1R,2E,6E)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (204a)



DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.32.

$[\alpha]_D^{25}$ -77.0 (c 1.02, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.07 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.81 [d, ³ J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.88 [d, ³ J = 6.4 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.98 (d, ³ J = 6.4 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.24-1.26 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.36-1.46 [m, 2H, CH(CH₃)₂, CHCHCH₂CH₂], 1.54 [s, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.67-1.71 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.69 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.79-1.95 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂), 2.08-2.22 (m, 4H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.55-2.65 (m, 1H, COCHCH₃), 2.67 (d, ³ J = 10.4 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 4.16 (d, ³ J = 6.7 Hz, 2H, CHCH₂OH), 4.47 [d, ³ J = 10.4 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 5.36-5.40 (m, 1H, CHCH₂CH₂C), 5.42-5.46 (m, 1H, CHCH₂OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.5 [Si(CH₃)], -4.4 [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 14.5 (COCHCH₃), 16.1 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.4 [CH(CH₃)₂], 22.9 (CHCHCH₂CH₂), 25.7 (CH₂CH₂CCH₃), 25.6 [3C, SiC(CH₃)₃], 27.4 [CH(CH₃)₂], 32.3 (CHCHCH₂CH₂), 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 45.9 (CHCHCH₂CH₂), 41.8 (COCHCH₃), 57.9 (CHCHCH₂CH₂), 59.4 (CHCH₂OH), 80.3 [CH(OSi)CCH₃], 123.9 (CHCH₂OH), 128.6 (CHCH₂CH₂C), 135.7 [CH(OSi)CCH₃], 139.0 (CH₂CH₂CCH₃), 213.5 (CO).

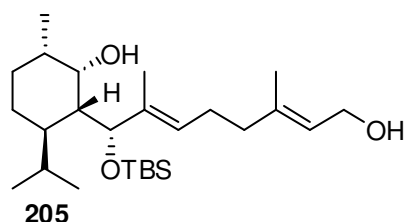
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436 (2) [M⁺], 361 (10), 283 (36), 265 (32), 225 (37), 151 (20), 133 (44), 75 (78), 73 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436 (br), 2956 (m), 2929 (m), 2890 (m), 1707 (m), 1461 (w), 1386 (w), 1364 (w), 1251 (m), 1055 (s), 1006 (m), 964 (m), 870 (m), 836 (s), 809 (w), 774 (s), 733 (w), 680 (w), 666 (w), 585 (w), 533 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.18), 228 (3.46).

HREIMS ber. für C₂₆H₄₈O₃Si: 436.3373, gef. 434.3373.

(1*S*,2*R*,3*R*,6*S*)-2-[(1*R*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-3-isopropyl-6-ethylcyclohexanol (205)



DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.48.

$[\alpha]_D^{25}$ -27.9 (c 1.10, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.06 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.75 [d, ³ J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.92 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.95 [d, ³ J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.96 (d, ³ J = 6.4 Hz, 3H, CHOHCHCH₃), 0.92-1.03 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.18-1.26 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHOHCHCH₃), 1.32-1.36 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.46-1.54 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.54 [s, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.66 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.66-1.71 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.80-1.87 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.98-2.05 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 2.10-2.22 (m, 3H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.26-2.35 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.70 (s, 1H, CH₂OH), 3.90 (s, 1H, CHOH), 4.04-4.08 (m, 1H, CH₂OH), 4.16 (dd, ² J = 12.3 Hz, ³ J = 7.4 Hz, 1H, CH₂OH), 4.23 (s, 1H, CHOH), 4.41 [s, 1H, CH(OSi)CCH₃], 5.41-5.45 (m, 1H, CHCH₂OH), 5.51-5.54 (m, 1H, CHCH₂CH₂C).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.2 [Si(CH₃)], -4.0 [Si(CH₃)], 14.6 [CH(CH₃)₂], 14.7 [CH(OSi)CCH₃], 15.5 (CH₂CH₂CCH₃), 18.2 (CHOHCHCH₃), 18.2 [SiC(CH₃)₃], 21.4 [CH(CH₃)₂], 23.8 (CHCHCH₂CH₂), 24.7 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [CH(CH₃)₂], 26.0 [3C, SiC(CH₃)₃], 27.5 (CHCHCH₂CH₂), 35.5 (CHCHCH₂CH₂), 38.0 (CHOHCHCH₃), 39.2 (CH₂CH₂CCH₃), 44.8 (CHCHCH₂CH₂), 59.2 (CHCH₂OH), 70.8 (CHOH), 76.7 [CH(OSi)CCH₃], 125.0 (CHCH₂CH₂C), 125.4 (CHCH₂OH), 133.8 [CH(OSi)CCH₃], 137.6 (CH₂CH₂CCH₃).

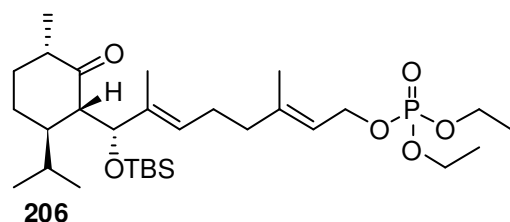
MS (ESI): m/z (%) = 461/462 (100/30) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3506 (br), 3429 (br), 2955 (m), 2929 (m), 2859 (m), 1465 (w), 1447 (w), 1411 (w), 1387 (w), 1254 (m), 1185 (w), 1103 (w), 1064 (m), 1038 (m), 1010 (m), 957 (m), 867 (s), 836 (s), 811 (m), 776 (s), 754 (w), 693 (w), 662 (w), 628 (w), 552 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.07), 237 (3.09).

HRESIMS ber. für $C_{26}H_{50}O_3SiNa$ $[M+Na]^+$: 461.3427, gef. 461.3434.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienyldiethylphosphat (206)



Unter N_2 -Atmosphäre wurde **204** (795 mg, 1.82 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (3.0 mL) gelöst und bei 0 °C erst Pyridin (0.18 mL, 2.18 mmol, 1.20 Äq.) und dann Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.29 mL, 2.00 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Nach 1.0 h

bei 0 °C wurde mit Et_2O verdünnt und 1 M HCl zugegeben. Anschließend wurde dreimal mit Et_2O extrahiert, dreimal mit 1 M HCl und je einmal mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach kurzer Filtersäule an Kieselgel [PE/EA (2:1)] wurde **206** (560 mg, 0.98 mmol, 54% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: R_f = 0.35.

$[\alpha]_D^{23}$ -55.9 (c 0.98, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.08 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], -0.02 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.80 [s, 9H, $SiC(CH_3)_3$], 0.81 [d, 3J = 6.6 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.88 [d, 3J = 6.4 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.98 (d, 3J = 6.4 Hz, 3H, $COCHCH_3$), 1.22-1.28 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.34 (dt, 3J = 7.1 Hz, 4J = 1.0 Hz, 6H, $POCH_2CH_3$), 1.38-1.48 [m, 2H, $CHCHCH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$], 1.53-1.54 [m, 3H, $CH(OSi)CCH_3$], 1.67-1.72 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.72 (m, 3H, $CH_2CH_2CCH_3$), 1.77-1.85 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.88-1.95 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 2.08-2.24 (m, 4H, $CH_2CH_2CCH_3$, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.60 (qd, 3J = 6.2 Hz, 3J = 12.6 Hz, 1H, $COCHCH_3$), 2.69 (d, 3J = 10.4 Hz, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 4.07-4.16 (m, 4H, $POCH_2CH_3$), 4.47 [d, 3J = 10.4 Hz, 1H, $CH(OSi)CCH_3$], 4.54-4.59 (m, 2H, $CHCH_2OP$), 5.34-5.40 (m, 1H, $CHCH_2CH_2C$), 5.41-5.46 (m, 1H, $CHCH_2OP$).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.5 [$Si(CH_3)_3$], -4.4, [$Si(CH_3)_3$], 10.1 [$CH(OSi)CCH_3$], 14.5 ($COCHCH_3$), 16.1 (d, 3J = 6.8 Hz, 2C, $POCH_2CH_3$), 16.3 ($CH_2CH_2CCH_3$), 17.9 [$SiC(CH_3)_3$], 20.5 [$CH(CH_3)_2$], 21.4 [$CH(CH_3)_2$], 22.8 ($CHCHCH_2CH_2$), 25.6 [3C, $SiC(CH_3)_3$], 25.6 ($CH_2CH_2CCH_3$), 27.3 [$CH(CH_3)_2$], 32.2 (CH_2CH_2CHCH), 38.9 ($CH_2CH_2CCH_3$), 41.8 ($COCHCH_3$), 45.8 ($CHCHCH_2CH_2$), 57.9 ($CHCHCH_2CH_2$), 63.6 (d, 2J = 5.8 Hz, 2C, $POCH_2CH_3$), 63.9 (d, 2J = 5.5 Hz, $CHCH_2OP$), 80.3 [$CH(OSi)CCH_3$], 119.4 (d, 3J = 7.0 Hz, $CHCH_2OP$), 128.4 ($CHCH_2CH_2C$), 135.9 [$CH(OSi)CCH_3$], 141.9 ($CH_2CH_2CCH_3$), 213.5 (CO).

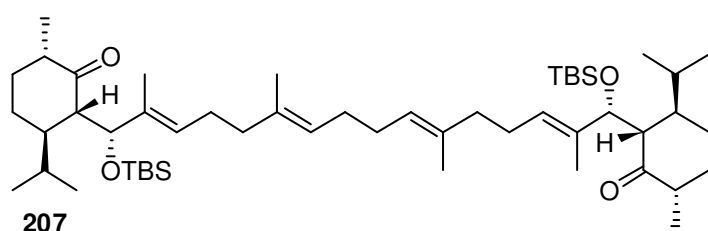
MS (ESI): m/z (%) = 595/596 (100/30) $[M+Na]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2930 (m), 2858 (w), 1710 (m), 1461 (w), 1389 (w), 1366 (w), 1256 (m), 1163 (w), 1031 (s), 1005 (s), 978 (s), 869 (m), 836 (s), 808 (m), 774 (s), 665 (w), 536 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.13), 288 (2.03).

HRESIMS: ber. für $C_{30}H_{57}O_6SiPNa$ $[M+Na]^+$: 595.3560, gef. 595.3570.

(2S,2'S,5R,5'R,6S,6'S)-6,6'-[(5R,6E,10E,14E,18E,20R)-2,2,3,3,6,10,15,19,22,22,23,23-Dodecamethyl-4,21-dioxa-3,22-disilatetracosa-6,10,14,18-tetraen-5,20-diyl]bis(5-isopropyl-2-methylcyclohexanon) (207)



Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (864 mg, 5.74 mmol, 6.60 Äq.) in entgastem, trockenen THF (52 mL) gerührt und Diiodethan (1472 mg, 5.22 mmol, 6.00 Äq.)

zugegeben. Nach 3.0 h wurde zur blauen Sml_2 -Lösung **206** (500 mg, 0.87 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (50 mL) langsam zugetropft. Nach 24 h Rühren bei RT wurde 1 M HCl zugegeben und viermal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. $Na_2S_2O_3$ -Lösung, zweimal mit Wasser und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1) \rightarrow (20:1)] wurde Dimer **207** (142 mg, 0.17 mmol, 39% d. Th.) als farbloses Öl erhalten. Außerdem konnten ein Gemisch zweier Isomere **208** und **209** (55 mg, 0.13 mmol, 15% d. Th.) im Verhältnis [(**208:209**): (10:1)] isoliert werden, wobei Isomer **199** als 1:1-Gemisch zweier Diastereomere vorlag.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.46.

$[\alpha]_D^{23}$ -73.8 (c 0.29, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.07 [s, 6H, Si(CH_3)], -0.02 [s, 6H, Si(CH_3)], 0.80 [s, 18H, Si(CH_3)₃], 0.81 [d, 3J = 6.5 Hz, 6H, CH(CH_3)₂], 0.87 [d, 3J = 6.4 Hz, 6H, CH(CH_3)₂], 0.98 (d, 3J = 6.4 Hz, 6H, COCH CH_3), 1.24-1.27 (m, 2H, CHCHCH CH_2), 1.33-1.46 [m, 4H, CHCHCHCH CH_2CH_2 , CH(CH_3)₂], 1.53 (s, 6H, CH_3 CCHCH CH_2CH_2 C), 1.61 (s, 6H, CH_2CH_2 CCH CH_3), 1.67-1.70 (m, 2H, CHCHCHCH CH_2), 1.79-1.85 (m, 2H, CHCHCHCH CH_2), 1.87-1.93 (m, 2H, CHCHCHCH CH_2CH_2), 2.02-2.09 (m, 8H, CH_2CH_2 CCH CH_3 , CH_2 CCHCH CH_2), 2.11-2.18 (m, 4H, CH_2CH_2 CCH CH_3), 2.55-2.63 (m, 2H, COCH CH_3), 2.67 (d, 3J = 10.4 Hz, 2H, CHCHCHCH CH_2), 4.47 (d, 3J = 10.4 Hz, 2H, CHCHCHCH CH_2), 5.15-5.17 (m, 2H, CH_2 CCHCH CH_2), 5.37-5.40 (m, 2H, CHCH CH_2CH_2 C).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = -5.5 [2C, Si(CH_3)], -4.4 [2C, Si(CH_3)], 10.1 (2C, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 14.5 (2C, COCHCH_3), 15.9 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 18.0 [2C, SiC(CH_3) $_3$], 20.6 [2C, CH(CH_3) $_2$], 21.5 [2C, CH(CH_3) $_2$], 22.9 (2C, CHCHCHCH $_2$), 25.6 [6C, SiC(CH_3) $_3$], 26.1 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 27.3 [2C, CH(CH_3) $_2$], 28.3 (2C, $\text{CH}_2\text{CCHCH}_2$), 32.3 (2C, CHCHCHCH $_2\text{CH}_2$), 39.1 (2C, CHCH $_2\text{CH}_2\text{C}$), 41.8 (2C, COCHCH_3), 45.8 (2C, CHCHCHCH $_2$), 57.9 (2C, CHCHCHCH $_2$), 80.4 (2C, CHCHCHCH $_2$), 124.6 (2C, $\text{CH}_2\text{CCHCH}_2$), 129.2 (2C, CHCH $_2\text{CH}_2\text{C}$), 134.7 (2C, CHCH $_2\text{CH}_2\text{C}$), 135.2 (2C, CHCCHCH $_2\text{CH}_2$), 213.6 (2C, CO).

MS (ESI): m/z (%) = 861/862 (100/61) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

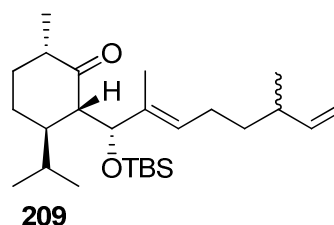
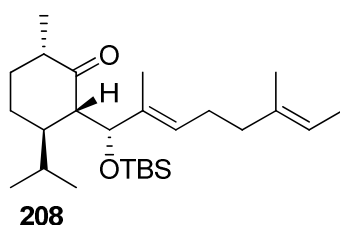
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2930 (m), 2889 (m), 2858 (m), 1711 (s), 1461 (m), 1387 (w), 1363 (w), 1250 (m), 1159 (w), 1094 (m), 1054 (s), 1006 (w), 964 (w), 870 (m), 835 (s), 808 (m), 773 (s), 733 (w), 665 (w), 586 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.42).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{94}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 861.6588, gef. 861.6586.

(2*S*,3*R*,6*S*)-2-[(1*R*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (208)

(2*S*,3*R*,6*S*)-2-[(1*R*,*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,6-dimethylocta-2,7-dienyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (209)



Isomer **208**:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = -0.07 [s, 3H, Si(CH_3)], -0.02 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.79 [s, 9H, SiC(CH_3) $_3$], 0.81 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH_3) $_2$], 0.88 [d, 3J = 6.4 Hz, 3H, CH(CH_3) $_2$], 0.98 (d, 3J = 6.4 Hz, 3H, COCHCH_3), 1.24-1.28 (m, 1H, CHCHCHCH $_2$), 1.35-1.43 [m, 2H, CHCHCHCH $_2\text{CH}_2$, CH(CH_3) $_2$], 1.52 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.58 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 1.60 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 1.66-1.70 (m, 1H, CHCHCHCH $_2$), 1.79-1.85 (m, 1H, CHCHCHCH $_2$), 1.87-1.93 (m, 1H, CHCHCHCH $_2\text{CH}_2$), 2.04-2.09 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.11-2.18 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.55-2.65 (m, 1H, COCHCH_3), 2.67 (d, 3J = 10.5 Hz, 1H, CHCHCHCH $_2$), 4.47 (d, 3J = 10.5 Hz, 1H, CHCHCHCH $_2$), 5.24-5.19 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_3$), 5.34-5.38 (m, 1H, CHCH $_2\text{CH}_2\text{C}$).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.6 [Si(CH₃)], -4.4 [Si(CH₃)], 10.0 (CH₃CCHCH₂CH₂), 13.4 (CH₃CCHCH₃), 14.5 (COCHCH₃), 15.4 (CH₃CCHCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.4 [CH(CH₃)₂], 22.8 (CHCHCHCH₂), 25.6 [3C, SiC(CH₃)₃], 25.8 (CH₃CCHCH₂CH₂), 27.3 [CH(CH₃)₂], 32.3 (CHCHCHCH₂CH₂), 39.0 (CH₃CCHCH₂CH₂), 41.7 (COCHCH₃), 45.8 (CHCHCHCH₂), 57.9 (CHCHCHCH₂), 80.4 (CHCHCHCH₂), 118.8 (CH₃CCHCH₃), 129.3 (CH₃CCHCH₂CH₂), 135.1 (CH₃CCHCH₃), 135.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 213.7 (CO).

Isomer **209**: Mischung zweier Diastereomere im Verhältnis 1:1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.07 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.06 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.01 [s, 6H, Si(CH₃)], 0.80 [s, 18H, SiC(CH₃)₃], 0.80-0.82 [m, 6H, CH(CH₃)₂], 0.87 [d, ³J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 0.97-0.99 (m, 6H, COCHCH₃), 0.99-1.02 (m, 6H, CH₃CHCHCH₂), 1.27-1.30 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 1.33-1.37 (m, 4H, CCHCH₂CH₂), 1.39-1.43 [m, 4H, CHCHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂], 1.52 (m, 6H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.65-1.73 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 1.79-1.87 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 1.87-1.93 (m, 2H, CHCHCHCH₂CH₂), 1.99-2.09 (m, 4H, CCHCH₂CH₂), 2.09-2.18 (m, 2H, CH₃CHCHCH₂), 2.55-2.63 (m, 2H, COCHCH₃), 2.66-2.69 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 4.46-4.50 (m, 2H, CHCHCHCH₂), 4.92-4.93 (m, 1H, CH₃CHCHCH₂), 4.94-4.95 (m, 2H, CH₃CHCHCH₂), 4.98-5.00 (m, 1H, CH₃CHCHCH₂), 5.34-5.42 (m, 2H, CCHCH₂CH₂), 5.65-5.75 (m, 2H, CH₃CHCHCH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.6 [Si(CH₃)], -5.5 [Si(CH₃)], -4.4 [Si(CH₃)], -4.4 [Si(CH₃)], 10.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 10.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 14.5 (2C, COCHCH₃), 18.0 [2C, SiC(CH₃)₃], 20.0 (CH₃CHCHCH₂), 20.2 (CH₃CHCHCH₂), 20.6 [2C, CH(CH₃)₂], 21.4 [2C, CH(CH₃)₂], 22.9 (2C, CHCHCHCH₂), 25.3 (2C, CH₃CCHCH₂CH₂), 25.6 [6C, SiC(CH₃)₃], 27.4 [2C, CH(CH₃)₂], 32.3 (2C, CHCHCHCH₂CH₂), 36.1 (2C, CH₃CCHCH₂CH₂), 37.4 (CH₃CHCHCH₂), 37.4 (CH₃CHCHCH₂), 41.8 (2C, COCHCH₃), 45.9 (2C, CHCHCHCH₂), 58.0 (2C, CHCHCHCH₂), 80.5 (2C, CHCHCHCH₂), 112.8 (CH₃CHCHCH₂), 112.8 (CH₃CHCHCH₂), 129.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 129.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 135.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 135.4 (CH₃CCHCH₂CH₂), 144.4 (CH₃CHCHCH₂), 144.4 (CH₃CHCHCH₂), 213.5 (2C, CO).

Mischung beider Isomere:

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.58.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 420 (1) [M⁺], 405 (3), 363 (98), 267 (100), 209 (39), 135 (36), 75 (51), 73 (69).

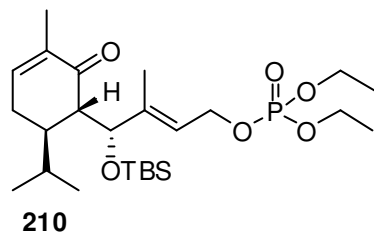
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2929 (m), 2890 (m), 2859 (m), 1711 (s), 1461 (m), 1386 (w), 1364 (w), 1250 (m), 1159 (w), 1094 (m), 1056 (s), 1006 (w), 964 (w), 946 (w), 886

(m), 835 (s), 808 (m), 773 (s), 733 (w), 665 (w), 584 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 203 (4.01), 286 (1.89).

HREIMS ber. für $C_{25}H_{45}O_2Si$ $[M-Me]^+$: 405.3189, gef. 405.3185.

(4*R,E*)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-[(1*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3-methylbut-2-enyldiethylphosphat (210)



Unter N_2 -Atmosphäre wurde **159** (650 mg, 1.77 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Pyridin (9.0 mL) gelöst und bei 0 °C Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.51 mL, 3.55 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und 1.0 h gerührt. Anschließend wurde mit 1 M HCl verdünnt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

wurden anschließend mit 2 M HCl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach kurzer Filtersäule an Kieselgel [PE/EA: (1:1)] wurde **210** (710 mg, 1.41 mmol, 80% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: R_f = 0.50.

$[\alpha]_D^{25}$ -25.4 (c 1.36, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.08 [s, 3H, Si(CH_3)], -0.07 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.83 [s, 9H, Si(CH_3)₃], 0.84 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 0.84 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 1.34 (dt, 3J = 7.1 Hz, 4J = 0.9 Hz, 6H, POCH₂CH₃), 1.40-1.44 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.54-1.63 [m, 1H, CH(CH_3)₂], 1.65 [m, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.76 (ddd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 1.4 Hz, 5J = 1.4 Hz, 3H, COCCH₃), 2.17-2.24 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.42-2.51 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.65 (dd, 3J = 2.3 Hz, 3J = 9.5 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.11 (dq, 3J = 7.1 Hz, 3J = 8.0 Hz, 4H, POCH₂CH₃), 4.34 [d, 3J = 9.5 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.59-4.63 (m, 2H, CHCH₂OP), 5.63 (dt, 3J = 6.6 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H, CHCH₂OP), 6.47-6.50 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.3 [Si(CH_3)], -4.7 [Si(CH_3)], 10.7 [CH(OSi)CCH₃], 16.0 (COCCH₃), 16.2 (d, 3J = 6.6 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 18.1 [SiC(CH_3)₃], 20.5 [CH(CH_3)₂], 21.1 [CH(CH_3)₂], 25.6 (CHCHCH₂), 25.7 [3C, SiC(CH_3)₃], 29.4 [CH(CH_3)₂], 42.4 (CHCHCH₂), 53.9 (CHCHCH₂), 63.4 (d, 2J = 5.5 Hz, CHCH₂OP), 63.8 (d, 2J = 5.9 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 78.5 [CH(OSi)CCH₃], 122.6 (d, 3J = 6.6 Hz, CHCH₂OP), 134.9 (COCCH₃), 141.2 (CHCH₂CHCH), 142.0 [CH(OSi)CCH₃], 199.6 (CO).

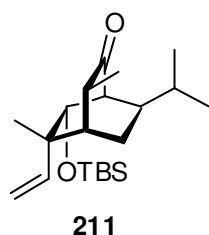
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 502 (2) $[M^+]$, 445 (5), 351 (17), 305 (18), 291 (57), 173 (87), 141 (48), 99 (33), 75 (100), 73 (55).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2930 (w), 2894 (w), 2857 (w), 1678 (m), 1470 (w), 1390 (w), 1366 (w), 1255 (m), 1066 (m), 1026 (s), 1001 (s), 860 (m), 834 (s), 775 (s), 668 (w), 586 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (3.92), 241 (3.72).

HREIMS ber. für C₂₁H₃₈O₆SiP [M-*t*Bu]⁺: 445.2175, gef. 445.2166.

(1*S*,3*R*,4*S*,5*S*,6*R*,7*R*)-6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-isopropyl-3,5-dimethyl-5-vinylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (211)



Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (413 mg, 2.75 mmol, 6.00 Äq.) in entgastem, trockenen THF (23 mL) gerührt und Diiodethan (646 mg, 2.29 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben. Nach 4.0 h wurde zur blauen SmI₂-Lösung bei RT **210** (230 mg, 0.46 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (46 mL) über 30 min zugetropft. Nach 1.0 h bei RT wurde 1 M HCl zugegeben, dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel [PE → PE/EA: (40:1) → (20:1)] gereinigt. Dabei wurde **211** (20 mg, 0.057 mmol, 12% d. Th.) als farbloses, erstarrtes Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.44.

$[\alpha]_D^{23}$ +6.5 (c 0.86, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.03 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.86 [d, ³ J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.87 [d, ³ J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.89 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.08 [d, ³ J = 7.1 Hz, 3H, COCHCH₃], 1.12-1.20 [m, 2H, CHCH₂CH, CH(CH₃)₂], 1.22 [s, 3H, CH₃C], 1.60-1.62 [m, 1H, CCHCH₂CH], 1.89 [ddt, ³ J = 1.6 Hz, ³ J = 8.5 Hz, ³ J = 9.9 Hz, 1H, CHCH(CH₃)₂], 2.07 [dddd, ² J = 13.8 Hz, ³ J = 2.3 Hz, ³ J = 4.1 Hz, ³ J = 9.8 Hz, 1H, CHCH₂CH], 2.38 [dd, ³ J = 1.9 Hz, ³ J = 1.9 Hz, 1H, CH(OSi)CH], 2.43 [ddq, ³ J = 1.9 Hz, ³ J = 1.9 Hz, ³ J = 7.0 Hz, 1H, COCHCH₃], 3.72 [d, ³ J = 2.4 Hz, 1H, CH(OSi)CH], 5.04 [dd, ² J = 1.4 Hz, ³ J = 17.9 Hz, 1H, CH₂CHC], 5.09 [dd, ² J = 1.4 Hz, ³ J = 11.2 Hz, 1H, CH₂CHC], 6.53 [dd, ³ J = 11.2 Hz, ³ J = 17.9 Hz, 1H, CH₂CHC].

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -4.8 [Si(CH₃)], -4.7 [Si(CH₃)], 12.3 (COCHCH₃), 18.1 [SiC(CH₃)₃], 20.5 [CH(CH₃)₂], 20.7 [CH(CH₃)₂], 25.0 (CHCH₂CH), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 25.8 (CH₃C), 32.5 [CH(CH₃)₂], 36.1 [CHCH(CH₃)₂], 42.5 (CH₂CHC), 43.2 (COCHCH₃), 47.0 (CCHCH₂CH), 56.3 [CH(OSi)CH], 75.1 [CH(OSi)], 112.2 (CH₂CHC), 143.1 (CH₂CHC), 218.0 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 (3) $[M-Me]^+$, 294 (25), 293 (100), 213 (20), 201 (11), 73 (30).

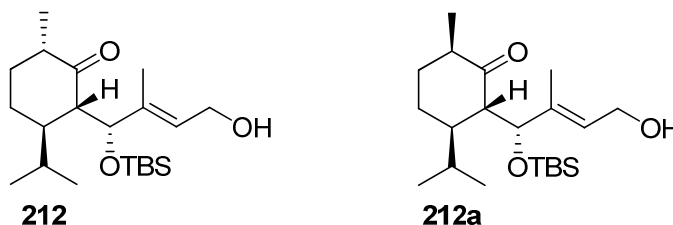
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2929 (w), 2906 (w), 2856 (w), 1714 (s), 1465 (m), 1412 (w), 1386 (w), 1252 (m), 1195 (m), 1121 (m), 1083 (s), 1048 (w), 1004 (w), 908 (w), 891 (m), 866 (s), 866 (s), 775 (s), 672 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (3.27), 282 (2.01), 351 (1.36).

HREIMS ber. für $C_{20}H_{35}O_2Si$ $[M-Me]^+$: 335.2406, gef. 335.2403.

(2S,3R,6S)-2-[(1R,E)-1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4-hydroxy-2-methylbut-2-enyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (212)

(2S,3R,6R)-2-[(1R,E)-1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4-hydroxy-2-methylbut-2-enyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (212a)



Zu einer Lösung von **159** (1.00 g, 2.73 mmol, 1.00 Äq.) in THF (22 mL) wurde bei -78 °C K-Selektrid (1 M in THF, 8.2 mL, 8.2 mmol, 3.00 Äq.) gegeben und für 2.5 h bei -78 °C gerührt. Danach wurde bei -40 °C für 20 h gerührt. Anschließend wurde vorsichtig 2 M NaOH (32 mL) zugegeben. Nach Erwärmen auf 0 °C wurde H_2O_2 (30%ig, 16 mL) vorsichtig zugetropft und nach Abklingen der Gasentwicklung mit PE verdünnt. Nach 30 min Rühren wurde dreimal mit PE/EA (1:1) extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE:EA: (6:1)] wurde **212** (692 mg, 1.88 mmol, 69% d. Th.) als farbloses Öl sowie **212a** (163 mg, 0.44 mmol, 16% d. Th.) als farblose Kristalle erhalten.

Diastereomer **212**:

DC [Kieselgel, PE/EA: (6:1)]: R_f = 0.32.

$[\alpha]_D^{23}$ -20.7 (c 1.51, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.00 [s, 3H, $Si(CH_3)_2$], 0.04 [s, 3H, $Si(CH_3)_2$], 0.83 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.85 [d, 3J = 7.0 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.90 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$], 1.08 [d, 3J = 6.8 Hz, 3H, $COCHCH_3$], 1.26-1.44 (m, 2H, $CHCHCH_2CH_2$, $CHCHCH_2CH_2$), 1.52 [s, 3H, $CH(OSi)CCH_3$], 1.55-1.64 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.70-1.82 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.93-2.03 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 2.06-2.15 [m, 1H,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.16-2.28 (m, 1H, COCHCH_3), 2.38-2.42 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 4.21 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, CH_2OH), 4.91 [s, 1H, $\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 5.74-5.80 (m, 1H, CHCH_2OH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 14.2 [$\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 15.8 (COCHCH_3), 16.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 18.0 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 21.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 22.8 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 25.9 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 28.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.9 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 44.9 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 45.1 (COCHCH_3), 58.1 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 59.1 (CHCH_2OH), 74.8 [$\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 125.2 (CHCH_2OH), 138.6 [$\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 213.1 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 391/392 (100/27) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3435$ (br), 2955 (m), 2931 (m), 2858 (m), 1700 (m), 1461 (w), 1386 (w), 1365 (w), 1253 (m), 1089 (m), 1053 (s), 1006 (m), 879 (m), 836 (s), 811 (m), 744 (s), 680 (w), 667 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (3.82), 240 (2.69).

HRESIMS ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 391.2644, gef. 391.2642.

Diastereomer **212a**:

DC [Kieselgel, PE/EA: (6:1)]: $R_f = 0.30$.

$[\alpha]_D^{23} -101.8$ (c 1.11, CHCl_3).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.01 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.81 [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 0.82 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.88 [d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.99 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, COCHCH_3), 1.28 - 1.31 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.35 - 1.47 [m, 2H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.58 - 1.59 [s, 3H, $\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 1.68 - 1.74 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.85 (td, $^3J = 4.2$ Hz, $^2J = 13.8$ Hz, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.90 - 1.97 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.56 - 2.65 (m, 1H, COCHCH_3), 2.69 (d, $^3J = 10.3$, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 4.19 - 4.29 (m, 2H, CH_2OH), 4.53 [d, $^3J = 10.2$, 1H, $\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 5.62 - 5.65 (m, 1H, CHCH_2OH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.5$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 10.3 [$\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 14.5 (COCHCH_3), 17.9 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 20.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.4 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 22.9 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 25.5 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 32.1 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 41.9 (COCHCH_3), 45.7 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 57.7 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 59.1 (CHCH_2OH), 79.6 [$\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 128.2 (CHCH_2OH), 138.0 [$\text{CH}(\text{OSi})\text{CCH}_3$], 213.4 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 391/392 (100/24) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

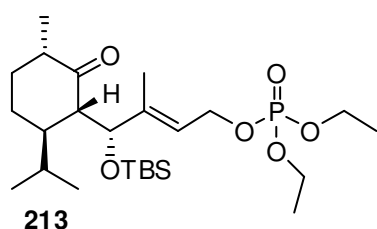
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3439$ (br), 2957 (m), 2930 (m), 2888 (m), 2859 (m), 1703 (m), 1462 (m), 1387 (w), 1364 (w), 1251 (m), 1158 (w), 1089 (m), 1058 (s), 1006 (m), 964 (w), 866 (m), 836 (s), 809 (w), 744 (s), 733 (w), 666 (w), 587 (w), 537 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (3.86).

HRESIMS ber. für $C_{21}H_{40}O_3SiNa$ $[M+Na]^+$: 391.2644, gef. 391.2638.

Schmelzpunkt: 109-112 °C.

(4*R*,2*E*)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3-methylbut-2-enyl-diethylphosphat (213)



Unter N_2 -Atmosphäre wurde **212** (790 mg, 2.15 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (6.0 mL) gelöst und bei 0 °C Pyridin (0.21 mL, 2.58 mmol, 1.20 Äq.) und Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.41 mL, 2.80 mmol, 1.30 Äq.) zugegeben und 3.0 h bei 0 °C gerührt.

Anschließend wurde mit 2 M HCl verdünnt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit 2 M HCl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA: (2:1)] wurde **213** (570 mg, 1.13 mmol, 53% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (2:1)]: $R_f = 0.27$.

$[\alpha]_D^{23} -80.1$ (c 1.11, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.05$ [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.01 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.81 [s, 9H, $SiC(CH_3)_3$], 0.81 [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.87 [d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.99 [d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, $COCHCH_3$], 1.25-1.28 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.35 (dt, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 6H, $POCH_2CH_3$), 1.38-1.44 [m, 2H, $CHCHCH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$], 1.62 (s, 3H, $CH(OSi)CCH_3$], 1.69-1.74 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.80-1.96 (m, 2H, $CHCHCH_2CH_2$, $CHCHCH_2CH_2$), 2.54-2.64 (m, 1H, $COCHCH_3$), 2.68 (d, $^3J = 10.4$ Hz, 1H, $CHCHCH_2$), 4.09-4.16 (m, 4H, $POCH_2CH_3$), 4.54 [d, $^3J = 10.3$ Hz, 1H, $CH(OSi)CCH_3$], 4.59-4.63 (m, 2H, $CHCH_2OP$), 5.64 (dt, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, $CHCH_2OP$).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -5.5$ [$Si(CH_3)_3$], -4.4 [$Si(CH_3)_3$], 10.4 [$CH(OSi)CCH_3$], 14.5 ($COCHCH_3$), 16.1 (d, $^3J = 10.2$ Hz, 2C, $POCH_2CH_3$), 17.9 [$SiC(CH_3)_3$], 20.4 [$CH(CH_3)_2$], 21.3 [$CH(CH_3)_2$], 23.0 ($CHCHCH_2$), 25.5 [3C, $SiC(CH_3)_3$], 27.3 [$CH(CH_3)_2$], 32.1 ($CHCHCH_2CH_2$), 41.9 ($COCHCH_3$), 45.6 ($CHCHCH_2$), 57.7 ($CHCHCH_2$), 63.3 (d, $^2J = 5.4$ Hz, $CHCH_2OP$), 63.8 (d, $^2J = 5.8$ Hz, 2C, $POCH_2CH_3$), 79.3 [$CH(OSi)CCH_3$], 123.5 (d, $^3J = 7.3$ Hz, $CHCH_2OP$), 141.0 [$CH(OSi)CCH_3$], 212.9 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 527/528 (100/53) $[M+Na]^+$.

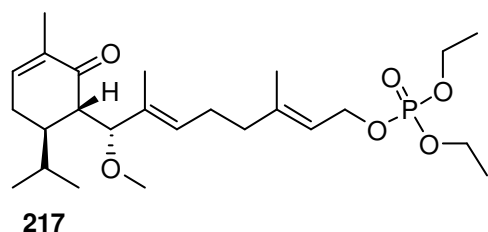
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (m), 2931 (m), 2892 (w), 2859 (w), 1710 (m), 1463 (w), 1389 (w),

1257 (m), 1161 (w), 1095 (m), 1064 (s), 1029 (s), 998 (s), 858 (m), 836 (s), 809 (m), 775 (s), 666 (w), 589 (w), 535 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (2.10), 290 (3.89).

HRESIMS ber. für $C_{25}H_{49}O_6SiPNa$ $[M+Na]^+$: 527.2933, gef. 527.2940.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-[(1*S*,6*R*)-6-Isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-8-methoxy-3,7-dimethylocta-2,6-dienyldiethylphosphate (217**)**



Unter N_2 -Atmosphäre wurde **175** (115 mg, 0.34 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Pyridin (2.0 mL) gelöst und bei 0 °C Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.11 mL, 0.78 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde 2.0 h gerührt.

Anschließend wurde mit 2 M HCl verdünnt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (2:1)] wurde **217** (74 mg, 0.16 mmol, 46% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (2:1)]: R_f = 0.41.

$[\alpha]_D^{23} +1.76$ (c 0.91, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 [d, 3J = 6.6 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$], 1.34 (dt, 3J = 7.1 Hz, 4J = 0.9 Hz, 6H, $POCH_2CH_3$), 1.38-1.43 (m, 1H, $CHCHCH_2$), 1.54 (d, 4J = 0.9 Hz, 3H, $CH_3CCHCH_2CH_2$), 1.56-1.62 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$], 1.72 (d, 4J = 0.8 Hz, 3H, $CH_2CH_2CCH_3$), 1.78 (ddd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 1.3 Hz, 5J = 1.3 Hz, 3H, $COCCH_3$), 2.11-2.30 (m, 1H, $CHCHCH_2$), 2.37-2.49 (m, 5H, $CHCHCH_2$, $CH_2CH_2CCH_3$, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.70 (dd, 3J = 1.7 Hz, 3J = 10.3 Hz, 1H, $CHCHCH_2$), 3.06 (s, 3H, OCH_3), 3.66 (d, 3J = 10.3 Hz, 1H, $CHOMe$), 4.11 (dq, 3J = 7.1 Hz, 3J = 14.2 Hz, 4H, $POCH_2CH_3$), 4.56 (dd, 3J = 7.4 Hz, 3J = 7.4 Hz, 2H, $CHCH_2OP$), 5.39-5.46 (m, 2H, $CHCH_2CH_2$, $CHCH_2OP$), 6.44-6.47 (m, 1H, $CHCH_2CHCH$).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.9 ($CH_3CCHCH_2CH_2$), 16.0 ($COCCH_3$), 16.1 (d, 3J = 6.8 Hz, 2C, $POCH_2CH_3$), 16.2 ($CH_2CH_2CCH_3$), 20.5 [$CH(CH_3)_2$], 21.5 [$CH(CH_3)_2$], 25.5 ($CH_2CH_2CCH_3$), 25.6 ($CHCHCH_2$), 29.1 [$CH(CH_3)_2$], 39.1 ($CH_2CH_2CCH_3$), 42.8 ($CHCHCH_2$), 52.0 ($CHCHCH_2$), 55.9 (OCH_3), 63.6 (d, 2J = 5.9 Hz, 2C, $POCH_2CH_3$), 63.8 (d, 2J = 5.5 Hz, $CHCH_2OP$), 87.6 ($CHOCH_3$), 119.5 (d, 3J = 7.1 Hz, $CHCH_2OP$), 130.4 ($CHCH_2CH_2$), 133.4 ($CH_3CCHCH_2CH_2$), 134.6 ($COCCH_3$), 140.9 ($CHCH_2CHCH$), 141.7 ($CH_2CH_2CCH_3$), 200.7 (CO).

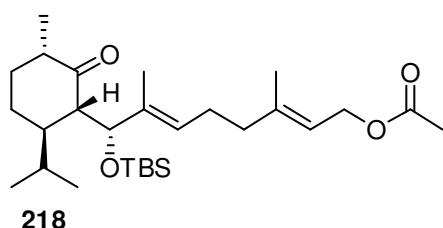
MS (ESI): m/z (%) = 493/494 (100/26) $[M+Na]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2976 (w), 2931 (w), 2820 (w), 1679 (m), 1446 (w), 1389 (w), 1367 (w), 1262 (m), 1165 (w), 1093 (m), 1028 (s), 976 (s), 820 (w), 801 (w), 750 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.15), 235 (3.78), 323 (2.22).

HRESIMS ber. für $C_{25}H_{43}O_6PNa$ $[M+Na]^+$: 493.2695, gef. 493.2690.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-[(1*S*,3*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (218**)**



Zu einer Lösung von **204** (400 mg, 0.92 mmol, 1.00 Äq.) und Pyridin (0.11 mL, 1.38 mmol, 1.50 Äq.) in DCM (2.0 mL) wurde bei 0 °C Ac_2O (0.21 mL, 2.29 mmol, 2.50 Äq.) zugeben und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde mit 2 M HCl verdünnt, dreimal mit Et_2O extrahiert und

die vereinigten organischen Phasen mit 2 M HCl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung [PE/EA (2:1)] an Kieselgel wurde **218** (370 mg, 0.77 mmol, 84% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (15:1)]: R_f = 0.36.

$[\alpha]_D^{24}$ -23.8 (c 1.30, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.03 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.01 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.81 [d, 3J = 7.4 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.83 [d, 3J = 7.2 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.87 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$], 1.09 (d, 3J = 6.9 Hz, 3H, $COCHCH_3$), 1.34-1.39 (m, 2H, $CHCHCH_2CH_2$, $CHCHCH_2CH_2$), 1.46 [s, 3H, $CH(OSi)CCH_3$], 1.50-1.57 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.71 (s, 3H, $CH_2CH_2CCH_3$), 1.72-1.79 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 1.94-2.00 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 2.06 (s, 3H, $OCOCH_3$), 2.00-2.10 [m, 3H, $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH_2CCH_3$], 2.14-2.18 (m, 2H, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.12-2.25 (m, 1H, $COCHCH_3$), 2.38-2.41 (m, 1H, $CHCHCH_2CH_2$), 4.59 (d, 3J = 7.1 Hz, 2H, $CHCH_2O$), 4.84 [d, 3J = 3.8 Hz, 1H, $CH(OSi)CCH_3$], 5.35-5.38 (m, 1H, $CHCH_2O$), 5.46-5.49 (m, 1H, $CHCH_2CH_2C$).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.2 [$Si(CH_3)_3$], -4.8 [$Si(CH_3)_3$], 13.6 [$CH(OSi)CCH_3$], 16.2 ($COCHCH_3$), 16.4 ($CH_2CH_2CCH_3$), 16.6 [$CH(CH_3)_2$], 18.1 [$Si(CH_3)_3$], 21.1 ($OCOCH_3$), 21.2 [$CH(CH_3)_2$], 22.3 ($CHCHCH_2CH_2$), 25.6 ($CH_2CH_2CCH_3$), 25.9 [$3C$, $Si(CH_3)_3$], 28.1 [$CH(CH_3)_2$], 31.5 ($CHCHCH_2CH_2$), 39.2 ($CH_2CH_2CCH_3$), 44.6 ($CHCHCH_2CH_2$), 45.0 ($COCHCH_3$), 58.2 ($CHCHCH_2CH_2$), 61.4 ($CHCH_2O$), 75.8 [$CH(OSi)CCH_3$], 118.4 ($CHCH_2O$), 125.8 ($CHCH_2CH_2C$), 135.0 [$CH(OSi)CCH_3$], 142.0 ($CH_2CH_2CCH_3$), 171.1 ($OCOCH_3$), 213.4 (CO).

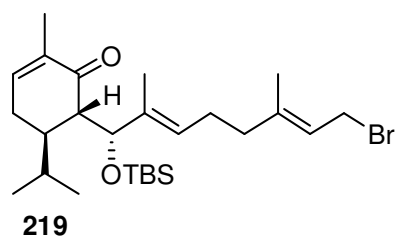
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 478 (4) [M^+], 361 (99), 325 (18), 293 (40), 265 (90), 225 (38), 207 (58), 133 (61), 93 (50), 73 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2931 (m), 2858 (m), 1740 (s), 1702 (m), 1461 (w), 1383 (w), 1365 (w), 1230 (s), 1088 (m), 1052 (s), 1024 (m), 955 (w), 881 (m), 836 (s), 774 (s), 680 (w), 666 (w), 606 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.13), 290 (1.85).

HREIMS ber. für $C_{28}H_{50}O_4Si$: 478.3478, gef. 478.3471.

(5*R*,6*S*)-6-[(1*R*,2*E*,6*E*)-8-Brom-1-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-2,6-dimethyl-octa-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (219**)**



Zu einer Lösung von **168** (800 mg, 1.84 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (22 mL) wurde bei RT PPh_3 (582 mg, 2.24 mmol, 1.22 Äq.) und CBr_4 (744 mg, 2.24 mmol, 1.22 Äq.) gegeben. Nach 1.5 h wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel adsorbiert. Nach säulen-

chromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (20:1)] ergab **219** (420 mg, 0.84 mmol, 46% d. Th.) als gelbliches Öl.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.33.

$[\alpha]_D^{25}$ -21.0 (c 1.97, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.10 [s, 3H, Si(CH_3)], -0.08 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.82 [s, 9H, SiC(CH_3)₃], 0.85 [d, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 0.85 [d, 3J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 1.37-1.41 (m, 1H, CHCHCH₂), 1.53-1.60 [m, 1H, CH(CH_3)₂], 1.58 (s, 3H, CH(OSi)CCH₃), 1.74 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.75-1.76 (m, 3H, COCCH₃), 2.09-2.23 (m, 5H, CH₂CH₂CCH₃, CHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃), 2.64 (dd, 3J = 2.0 Hz, 3J = 9.8 Hz, 1H, CHCHCH₂), 2.41-2.50 (m, 1H, CHCHCH₂), 4.01 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CHCH₂Br), 4.25 [d, 3J = 9.7 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 5.32-5.36 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 5.52-5.58 (m, 1H, CHCH₂Br), 6.45-6.47 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.2 [Si(CH_3)], -4.7 [Si(CH_3)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 15.8 (CH₂CH₂CCH₃), 16.1 (COCCH₃), 18.1 [SiC(CH_3)₃], 20.5 [CH(CH_3)₂], 21.4 [CH(CH_3)₂], 25.4 (CH₂CH₂CCH₃), 25.6 (CHCHCH₂), 25.7 [3C, SiC(CH_3)₃], 29.3 (CHCH₂Br), 29.4 [CH(CH_3)₂], 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.7 (CHCHCH₂), 53.9 (CHCHCH₂), 79.4 [CH(OSi)CCH₃], 123.8 (CHCH₂Br), 127.2 (CHCH₂CH₂), 134.7 (COCCH₃), 136.8 [CH(OSi)CCH₃], 140.9 (CHCH₂CHCH), 142.9 (CH₂CH₂CCH₃), 200.4 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 441/439 (10/10) $[M-tBu]^+$, 359 (15), 347/345 (20/20), 265 (43), 209 (54), 165 (26), 135 (36), 133 (40), 91 (38), 75 (70), 73 (100).

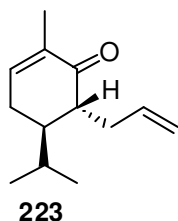
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2928 (m), 2892 (m), 2856 (m), 1678 (s), 1472 (m), 1386 (m), 1364 (m), 1252 (m), 1200 (m), 1059 (s), 1007 (w), 880 (m), 835 (s), 775 (s), 668 (w), 584 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} ($\lg \varepsilon$) = 202 (4.24), 225 (4.14).

HREIMS ber. für $C_{22}H_{36}BrO_2Si$ $[M-tBu]^+$: 439.1668, gef. 439.1660.

5 Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.4

(5*R*,6*R*)-6-Allyl-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (**223**)



Unter Ar-Atmosphäre wurde $\text{NH}(i\text{Pr})_2$ (0.70 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL) auf 0 °C gekühlt und $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 1.97 mL, 1.50 Äq.) zugegeben. Nach 10 min bei 0 °C wurde auf -10 °C gekühlt. Nach weiteren 10 min wurde Dihydrocarvon **109** (500 mg, 3.29 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und 2.5 h bei -10 °C gerührt. Anschließend wurde Allylbromid (**222**) (0.43 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) in THF (4.0 mL) zugegeben und 1.0 h bei -10 °C gerührt. Nach 19 h Rühren bei RT wurde zur Reaktionsmischung ges. NH_4Cl -Lösung gegeben, dreimal mit Et_2O extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1)] wurde **223** (443 mg, 2.31 mmol, 70% d. Th.) als farbloses Öl erhalten. Zudem konnte **224** (33 mg, 0.14 mmol, 4% d. Th.) als farbloses Öl erhalten werden.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.46$.

$[\alpha]_D^{24} +19.0$ (c 1.62, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.75-1.76 (m, 3H, COCCH_3), 1.80-1.89 [m, 2H, CHCH_2CHC , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.14-2.23 (m, 1H, CHCH_2CHC), 2.25-2.43 (m, 3H, CHCH_2CHC , $\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$, $\text{CHCHCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.55-2.62 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.00-5.03 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.04-5.09 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.68-5.79 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$), 6.62-6.65 (m, 1H, CHCCH_3).

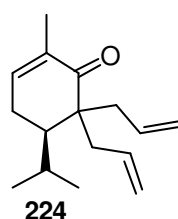
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.0$ (COCCH_3), 17.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.6 (CCHCH_2CH), 27.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 32.2 ($\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$), 42.9 (CCHCH_2CH), 49.3 ($\text{CCHCH}_2\text{CHCH}$), 116.6 ($\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$), 134.7 (CHCCH_3), 135.9 ($\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$), 143.3 (CHCCH_3), 201.5 (CO).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 192 (12) [M^+], 149 (88), 121 (35), 109 (24), 82 (100), 54 (21).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (w), 2959 (m), 2926 (w), 2874 (w), 1667 (s), 1434 (w), 1367 (m), 1230 (w), 1075 (w), 998 (w), 911 (m), 862 (w), 678 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 238 (3.88).

HREIMS ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$: 192.1514, gef. 192.1538.

(5*R*)-6,6-Diallyl-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (224)

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.52$.

$[\alpha]_D^{24} +27.8$ (c 0.37, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.77$ [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90 [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.73-1.75 (m, 3H, COCCH_3), 2.00 (dt, $^3J = 2.1$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.07-2.17 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.21 (ddd, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.27-2.34 (m, 3H, CHCH_2CH , $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.54 (ddt, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.62 (dd, $^2J = 14.0$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 4.97-5.01 (m, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.02-5.06 (m, 2H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.07-5.08 (m, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.54-5.63 (m, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.65-5.73 (m, 1H, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 6.56-6.58 (m, 1H, CHCCH_3).

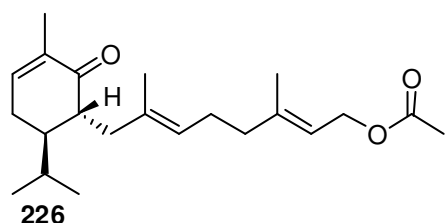
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.3$ (COCCH_3), 18.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 22.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2$), 23.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 35.0 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 38.7 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 45.2 ($\text{CHCH}_2\text{CHCCH}_3$), 52.0 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 117.6 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 117.9 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 134.2 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 134.3 (COCCH_3), 134.5 ($\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 142.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2$), 202.7 (CO).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 232 (12) [M^+], 189 (50), 149 (54), 133 (82), 121 (82), 105 (28), 82 (100), 67 (22), 55 (20).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064$ (w), 3034 (w), 2928 (m), 2866 (m), 1722 (m), 1700 (m), 1452 (w), 1315 (w), 1270 (s), 1176 (w), 1110 (m), 1068 (m), 1026 (m), 970 (m), 803 (w), 774 (w), 705 (s), 617 (w), 576 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 240 (3.75).

HREIMS ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$: 232.1827, gef. 232.1843.

(2*E*,6*E*)-8-[(1*R*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylacetat (226)

Unter Ar-Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus $\text{NH}(i\text{Pr})_2$ (2.55 mL, 18.2 mmol, 1.50 Äq.) in THF (36 mL) bei 0 °C $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 7.30 mL, 1.50 Äq.) gegeben. Nach 10 min wurde auf -10 °C gekühlt und weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde Dihydrocarvon **109** (1.84 g, 12.1 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und 1.5 h bei -10 °C weitergerührt. Bromid **225** (5.00 g, 18.2 mmol, 1.50 Äq.) und THF (23 mL) wurden bei -10 °C zugegeben und es wurde

1.00 Äq.) zugegeben und 1.5 h bei -10 °C weitergerührt. Bromid **225** (5.00 g, 18.2 mmol, 1.50 Äq.) und THF (23 mL) wurden bei -10 °C zugegeben und es wurde

langsam auf RT erwärmt. Nach 20 h wurde ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben, dreimal mit Et_2O extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1) \rightarrow (20:1) \rightarrow (10:1)] wurde **226** (2.47 g, 7.13 mmol, 59% d. Th.) als gelbliches Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.35$.

$[\alpha]_D^{23} -18.2$ (c 1.09, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.87 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.58-1.61 (m, 1H, CHCH_2CHC), 1.60 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.64-1.68 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.70 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 1.74-1.75 (m, 3H, COCCH_3), 2.04-2.07 (m, 2H, CHCH_2CH_2), 2.05 (s, 3H, COOCH_3), 2.11-2.15 (m, 2H, CHCH_2CH_2), 2.17-2.25 (m, 3H, CHCH_2CHC , $\text{CHCH}_2\text{CCH}_3$), 2.43-2.51 (m, 1H, CHCH_2CHC), 2.59-2.63 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CCH}_3$), 4.58 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, CHCH_2O), 5.12-5.16 (m, 1H, CHCH_2CH_2), 5.32-5.36 (m, 1H, CHCH_2O), 6.53-6.55 (m, 1H, CHCH_2CHC).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.4$ ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 15.9 (COCCH_3), 16.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 20.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.0 (OOCCH_3), 24.6 (CHCH_2CHCH), 26.0 (CHCH_2CH_2), 29.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 39.3 (CHCH_2CH_2), 40.7 (CHCH_2C), 42.8 (CHCH_2CHCH), 47.5 (CHCH_2C), 61.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 118.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 126.4 (CHCH_2CH_2), 133.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 134.4 (COCCH_3), 141.9 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 142.4 (CHCH_2CHCH), 171.0 (OOCCH_3), 202.4 (CO).

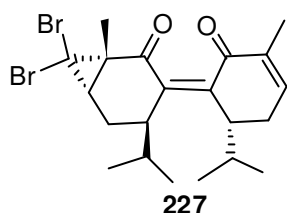
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 346 (3) [M^+], 273 (7), 243 (41), 219 (43), 175 (91), 147 (28), 136 (60), 121 (42), 109 (100), 93 (38), 81 (30), 55 (21).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (w), 2925 (w), 2891 (w), 1737 (s), 1667 (s), 1438 (w), 1365 (m), 1228 (s), 1022 (m), 954 (w), 827 (w), 607 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 (4.13), 235 (3.87).

HREIMS ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3$: 346.2508, gef. 346.2517.

(1*S*,4*R*,6*R*,*Z*)-7,7-Dibromo-4-isopropyl-3-[(6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyliden]-1-methylbicyclo[4.1.0]heptan-2-on (227)



Unter Ar-Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus $\text{NH}(\text{iPr})_2$ (0.70 mL, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) in THF (6.0 mL) bei 0 °C $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 1.97 mL, 1.50 Äq.) gegeben. Nach 10 min wurde auf -10 °C gekühlt und weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde Dihydrocarvon **109** (500 mg, 3.29 mmol,

1.00 Äq.) zugegeben und 2.0 h bei -10 °C weitergerührt. Mit Bromoform verunreinigtes Bromid **225** (1.36 g, 4.93 mmol, 1.50 Äq.) und THF (3.0 mL) wurden bei -10 °C zugegeben und langsam auf RT erwärmt. Nach 20 h wurde ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben, dreimal mit Et₂O extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1) → (20:1) → (10:1)] wurde **226** (85 mg, 0.25 mmol, 8% d. Th.) als gelbliches Öl erhalten. Dimer **227** (100 mg, 0.21 mmol, 13% d. Th.) wurde als farblose Kristalle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.40$.

$[\alpha]_D^{25} +225.3$ (c 0.73, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.81 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.93 [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.06 [d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.40-1.50 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.56 (s, 3H, CBr₂CCH₃), 1.68-1.77 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.86-1.87 (m, 3H, CHCCH₃), 1.94 (dd, $^3J = 4.4$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, 1H, CHCBr₂), 2.01 (ddd, $^3J = 4.3$ Hz, $^3J = 4.3$ Hz, $^3J = 14.9$ Hz, 1H, CH₂CHCBr₂), 2.50-2.58 (m, 4H, CHCH₂CHCBr₂, CHCH₂CHCCO, CHCH₂CHCCO), 2.68 (ddd, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz, $^3J = 14.9$ Hz, 1H, CH₂CHCBr₂), 6.44 (ddd, $^3J = 2.9$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1H, CH₂CHC).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.6 (CH₃CCH), 20.5 [CH(CH₃)₂], 21.0 [CH(CH₃)₂], 21.3 [CH(CH₃)₂], 21.5 [CH(CH₃)₂], 22.5 (CH₃CCBr₂), 26.4 (CH₂CCBr₂), 28.8 [CH(CH₃)₂], 29.3 [CH(CH₃)₂], 30.4 (CH₂CHCCO), 37.9 (CHCBr₂), 38.4 (COCCBr₂), 41.7 (COCCBr₂), 47.5 (CHCH₂CHCBr₂), 48.3 (CHCH₂CHCCO), 137.7 (CH₃CCH), 139.8 (CH₃CCH), 141.3 (CBr₂CCOCC), 148.1 (CBr₂CCOCC), 194.0 (COCCBr₂), 197.6 (COCCCH).

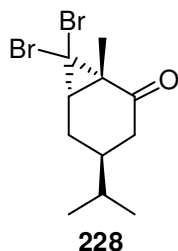
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474/472/470 (18/35/17) [M⁺], 429 (16), 393 (28), 299 (100), 257 (28), 203 (42), 157 (17), 121 (23).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2930 (m), 2872 (w), 1677 (s), 1649 (s), 1608 (m), 1460 (w), 1446 (w), 1376 (w), 1364 (m), 1305 (m), 1271 (m), 1187 (m), 1163 (w), 1062 (s), 1019 (w), 1001 (w), 980 (w), 911 (w), 870 (w), 848 (m), 802 (w), 780 (s), 751 (m), 571 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (3.94), 215 (3.91), 281 (3.94).

HREIMS ber. für C₂₁H₂₈⁷⁹Br₂O₂: 470.0456, gef. 470.0460.

Schmelzpunkt: 178-180 °C.

(1*S*,4*S*,6*R*)-7,7-Dibromo-4-isopropyl-1-methylbicyclo[4.1.0]heptan-2-on (228)

Unter Ar-Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus $\text{NH}(\text{iPr})_2$ (0.55 mL, 3.95 mmol, 1.50 Äq.) in THF (5.0 mL) bei 0 °C $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 1.60 mL, 1.50 Äq.) gegeben. Nach 10 min wurde auf -10 °C gekühlt und weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde Dihydrocarvon **109** (400 mg, 2.63 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und 3.0 h bei -10 °C weitergerührt. Bromoform (0.23 mL, 2.63 mmol, 1.00 Äq.) wurde bei -10 °C zugegeben und langsam auf RT erwärmt. Nach 2 d wurde ges.

NH_4Cl -Lösung zugegeben, dreimal mit Et_2O extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1)] wurde **228** (450 mg, 1.39 mmol, 53% d. Th.) als gelbliches Öl erhalten. Dimer **227** (5 mg, 0.011 mmol, 1% d. Th.) wurde als farblose Kristalle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.60$.

$[\alpha]_D^{25} +83.2$ (c 1.45, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.95 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.53 (s, 3H, CH_3CCO), 1.38-1.49 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.83-1.91 (m, 2H, CHCBr_2), 1.98-2.21 (m, 3H, CH_2CO , CH_2CBr_2), 2.32-2.39 (m, 1H, CH_2CO).

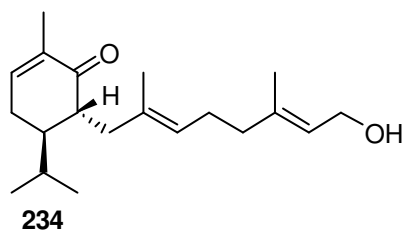
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.8$ [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.7 (CBr_2CCH_3), 24.8 ($\text{CH}_2\text{CHCBr}_2$), 31.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 36.6 (CBr_2CCH_3), 37.5 (CHCBr_2), 39.3 (CBr_2CCH_3), 39.7 (COCH_2CH), 42.6 (COCH_2CH), 206.1 (CO).

MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%) = 326/324/322 (3/6/3) [M^+], 243 (20), 226 (40), 172 (34), 163 (41), 135 (100), 121 (68), 111 (35), 97 (82), 77 (34), 65 (55), 55 (42).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961$ (m), 2930 (w), 2872 (w), 1700 (s), 1447 (m), 1416 (w), 1386 (w), 1370 (w), 1328 (w), 1284 (m), 1094 (m), 1016 (w), 995 (w), 973 (w), 909 (w), 872 (w), 792 (w), 757 (s).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.49), 212 (3.49).

HREIMS ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}^{79}\text{Br}_2\text{O}_1$: 321.9568, gef. 321.9588.

(5*R*,6*R*)-6-[(2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-5-isopropyl-2-methylcyclohex-2-enon (234)

226 (824 mg, 2.38 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einem THF/Wasser-Gemisch (2:1, 15.0 mL) gelöst, LiOH (285 mg, 11.9 mmol, 5.00 Äq.) wurde zugegeben und bei RT 2 d gerührt. Danach wurde 2 M HCl zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (3:1)] wurde **234** (680 mg, 2.23 mmol, 94% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: $R_f = 0.35$.

$[\alpha]_D^{25} -7.6$ (c 1.40, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.87 [d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.58-1.69 [m, 2H, CCHCH₂CH, CH(CH₃)₂], 1.60 (s, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.67 (s, 3H, CH₃CCHCH₂OH), 1.73-1.74 (m, 3H, COCCH₃), 1.84 (br, 1H, OH), 2.01-2.08 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 2.11-2.17 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 2.19-2.27 (m, 3H, CHCH₂CHC, CHCH₂CCH₃), 2.43-2.52 (m, 1H, CHCH₂CHC), 2.59-2.64 (m, 1H, CHCH₂CCH₃), 4.15 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, CHCH₂OH), 5.10-5.14 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 5.38-5.42 (m, 1H, CHCH₂OH), 6.53-6.55 (m, 1H, CHCH₂CHC).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 16.0 (COCCH₃), 16.1 (CH₃CCHCH₂OH), 20.6 [CH(CH₃)₂], 20.7 [CH(CH₃)₂], 24.8 (CHCH₂CHCH), 26.0 (CHCH₂CH₂), 29.2 [CH(CH₃)₂], 39.2 (CHCH₂CH₂), 41.0 (CHCH₂C), 43.3 (CHCH₂CHCH), 47.6 (CHCH₂C), 59.3 (CH₃CCHCH₂OH), 123.7 (CH₃CCHCH₂OH), 126.6 (CHCH₂CH₂), 132.8 (CH₃CCHCH₂CH₂), 134.3 (COCCH₃), 138.9 (CH₃CCHCH₂OH), 142.4 (CHCH₂CHCH), 202.6 (CO).

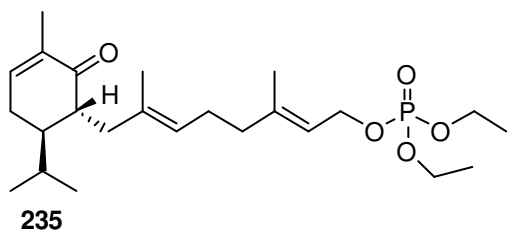
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (2) [M⁺], 273 (8), 243 (20), 219 (30), 175 (40), 136 (36), 121 (38), 121 (38), 109 (100), 93 (17), 81 (21), 55 (17).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420 (w), 2958 (m), 2923 (m), 2889 (m), 2873 (m), 1664 (s), 1448 (m), 1434 (m), 1382 (m), 1367 (m), 1167 (w), 1074 (w), 1002 (s), 828 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.23), 235 (3.92).

HREIMS ber. für C₂₀H₃₂O₂: 304.2402, gef. 304.2407.

Diethyl-(2*E*,6*E*)-8-[(1*R*,6*R*)-6-Isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohex-3-enyl]-3,7-dimethylocta-2,6-dienylphosphat (235)



Unter N₂-Atmosphäre wurde **234** (780 mg, 2.56 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (4.4 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde trockenes Pyridin (0.25 mL, 3.07 mmol, 1.20 Äq.) und Phosphorsäure-diethylesterchlorid (0.41 mL, 2.82 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Nach 1.5 h Rühren bei 0 °C wurde 1 M HCl zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach kurzer Filtersäule an Kieselgel [PE/EA (1:1)] wurde **235** (812 mg, 1.84 mmol, 72% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: $R_f = 0.29$.

$[\alpha]_D^{23} +7.6$ (c 1.65, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 [d, ³ J = 6.4 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.87 [d, ³ J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.34 (dt, ³ J = 7.1 Hz, ⁴ J = 1.0 Hz, 6H, POCH₂CH₃), 1.60 (s, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.60-1.72 [m, 2H, CCHCH₂CH, CH(CH₃)₂], 1.70 (s, 3H, CH₃CCHCH₂OP), 1.73-1.75 (m, 3H, COCCH₃), 2.02-2.25 (m, 7H, CHCH₂CH₂, CHCH₂CH₂, CHCH₂CHC, CHCH₂CCH₃), 2.41-2.53 (m, 1H, CHCH₂CHC), 2.58-2.64 (m, 1H, CHCH₂CCH₃), 4.11 (qd, ³ J = 7.1 Hz, ³ J = 14.1 Hz, 2H, POCH₂CH₃), 4.56 (dd, ³ J = 7.5 Hz, ³ J = 7.5 Hz, 4H, CHCH₂OP), 5.12-5.16 (m, 1H, CHCH₂CH₂), 5.37-5.42 (m, 1H, CHCH₂OP), 6.53-6.56 (m, 1H, CHCH₂CHC).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.4 (CH₃CCHCH₂CH₂), 16.0 (COCCH₃), 16.1 (d, ³ J = 6.8 Hz, 2C, CH₃CH₂OP), 16.3 (CH₃CCHCH₂OP), 20.6 [CH(CH₃)₂], 20.8 [CH(CH₃)₂], 24.7 (CHCH₂CHCH), 26.0 (CHCH₂CH₂), 29.2 [CH(CH₃)₂], 39.4 (CHCH₂CH₂), 40.8 (CHCH₂C), 42.9 (CHCH₂CHCH), 47.5 (CHCH₂C), 63.6 (d, ³ J = 5.8 Hz, 2C, CH₃CH₂OP), 64.0 (d, ³ J = 5.6 Hz, CH₃CCHCH₂OP), 119.1 (d, ³ J = 6.9 Hz, CH₃CCHCH₂OP), 126.3 (CHCH₂CH₂), 133.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 134.4 (COCCH₃), 142.3 (CH₃CCHCH₂OP), 142.4 (CHCH₂CHCH), 202.5 (CO).

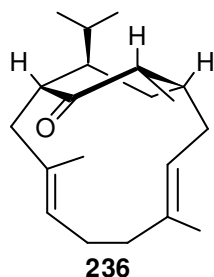
MS (ESI): m/z (%) = 463/464 (100/24) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2929 (w), 1667 (m), 1447 (w), 1386 (w), 1367 (w), 1263 (m), 1166 (w), 1070 (w), 1029 (s), 1001 (s), 975 (s), 819 (w), 801 (w), 741 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.17), 235 (3.85).

HRESIMS ber. für C₂₄H₄₁O₅PNa [M+Na]⁺: 463.2590, gef. 463.2589.

(1*R*,3*E*,7*E*,10*R*,12*S*,14*R*)-14-Isopropyl-4,8,12-trimethylbicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11-on (236)



Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (695 mg, 4.62 mmol, 5.50 Äq.) in entgastem, trockenem THF (42 mL) gerührt und Diiodethan (1.184 g, 4.20 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben. Nach 3.0 h wurde zur blauen SmI₂-Lösung Phosphat **235** (370 mg, 0.84 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (84 mL) langsam zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei RT wurde 1 M HCl zugegeben und viermal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE (pur) → PE/EA (40:1) → (5:1)] konnte Bicyclus **222** (7 mg, 0.024 mmol, 3% d. Th.) als farblose Öl erhalten werden.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: *R_f* = 0.38.

$[\alpha]_D^{25}$ -48.4 (*c* 0.31, CHCl₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.93 [d, ³*J* = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.01 [d, ³*J* = 6.5 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.13 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.16-1.22 (m, 1H, CCH₂CHCHCH₂), 1.46 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.68 (m, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.71-1.88 (m, 3H, CCH₂CHCHCH₂, CCH₂CHCHCH₂, CCH₂CHCHCH₂), 1.89-1.94 [m, 2H, CH₂CH₂CCH₃, CH(CH₃)₂], 1.97-2.04 (m, 2H, CH₃CCHCH₂CH, CH₂CH₂CCH₃), 2.06-2.11 (m, 2H, CH₃CCHCH₂CH, CH₂CH₂CCH₃), 2.23-2.31 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.37-2.43 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.51-2.53 (m, 1H, CCH₂CHCHCH₂), 2.82 (dq, ³*J* = 6.7 Hz, ³*J* = 10.1 Hz, 1H, COCHCH₃), 3.20 (dd, ²*J* = 4.1 Hz, ³*J* = 13.9 Hz, 1H, CCH₂CHCHCH₂), 4.65-4.68 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.15-5.18 (m, 1H, CHCH₂CH₂C).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 10.6 (COCHCH₃), 15.2 (CH₂CH₂CCH₃), 20.3 (CH₃CCHCH₂CH₂), 21.4 [CH(CH₃)₂], 21.9 [CH(CH₃)₂], 25.7 (CH₂CH₂CCH₃), 27.5 (CCH₂CHCHCH₂), 28.1 [CH(CH₃)₂], 29.0 (CH₃CCHCH₂CH), 32.7 (CCH₂CHCHCH₂), 37.3 (CH₃CCHCH₂CH), 39.9 (CH₂CH₂CCH₃), 43.4 (CH₃CHCO), 44.7 (CCH₂CHCHCH₂), 52.8 (CCH₂CHCHCH₂), 122.7 (CH₃CCHCH₂CH), 132.0 (CH₃CCHCH₂CH₂), 132.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 136.4 (CH₂CH₂CCH₃), 217.3 (CO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 288 (27) [M⁺], 245 (18), 219 (100), 147 (18), 121 (22), 109 (26), 93 (28), 81 (38), 55 (30).

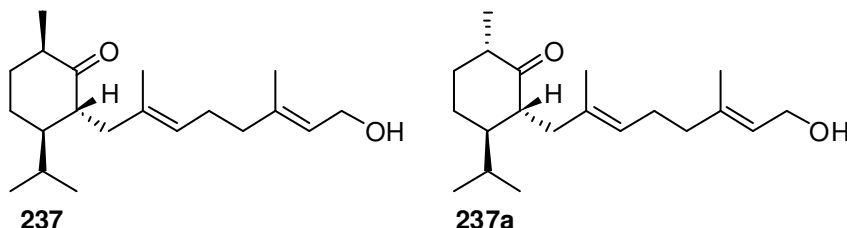
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2927 (m), 2873 (w), 1708 (m), 1457 (w), 1372 (w), 1261 (w), 1081 (m), 1042 (m), 1018 (m), 803 (w), 753 (s), 666 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (3.70).

HREIMS ber. für $C_{20}H_{32}O$: 288.2453, gef. 288.2444.

(2*R*,3*R*,6*R*)-2-[(2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (237)

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-[(2*E*,6*E*)-8-Hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-3-isopropyl-6-methylcyclohexanon (237a)



Alkohol **234** (1.3 g, 4.24 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5.0 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und K-Selektrid (1 M in THF, 12.7 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Nach 10 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 2 M NaOH (48 mL) zugegeben. Nach Erwärmen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde H_2O_2 (30%ig, 24 mL) vorsichtig zugetropft und nach Abklingen der Gasentwicklung mit PE verdünnt. Nach 30 min Rühren wurde dreimal mit PE/EA (1:1) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (3:1)] wurde das nicht trennbare Diastereomerengemisch von **237** und **237a** (1.19 g, 3.88 mmol, 91% d. Th.) im Verhältnis von 1:0.3 erhalten.

Diastereomer **237**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 [d, 3J = 6.1 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.92 [d, 3J = 6.0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.97 (d, 3J = 6.5 Hz, 3H, CHCH_3), 1.39-1.51 [m, 3H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.58 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.66 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{OH}$), 1.68-1.79 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 1.85-2.15 (m, 6H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CCH}_3$), 2.36-2.48 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CCH}_3$), 2.52-2.61 (m, 1H, CHCH_3), 2.70-2.74 (m, 1H, $\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 4.15 (d, 3J = 6.8 Hz, 2H, CHCH_2OH), 5.09-5.13 (m, 1H, $\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 5.35-5.39 (m, 1H, CHCH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.6 (CHCH_3), 15.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 16.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{OH}$), 20.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 21.8 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 25.9 ($\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 27.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.6 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 39.1 ($\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 41.2 (CHCH_3), 42.4 ($\text{CHCH}_2\text{CCH}_3$), 47.7 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 51.4 ($\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2$), 59.3 (CH_2OH), 123.9 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{OH}$), 126.3 ($\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 132.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 138.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{OH}$), 216.8 (CO).

Diastereomer **237a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.93 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.00 (d, 3J = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 1.20-1.30 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.39-1.51 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂), 1.56 (s, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.64 (s, 3H, CH₃CCHCH₂OH), 1.68-1.79 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.85-2.15 [m, 7H, CHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂, CCHCH₂CH₂, CCHCH₂CH₂, CHCH₂CCH₃], 2.36-2.48 (m, 3H, CHCH₂CCH₃, CHCH₃, CHCHCH₂CH₂), 4.13 (d, 3J = 6.9 Hz, 2H, CHCH₂OH), 5.04-5.08 (m, 1H, CCHCH₂CH₂), 5.35-5.39 (m, 1H, CHCH₂OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.7 (CHCH₃), 14.9 [CH(CH₃)₂], 16.0 (CH₃CCHCH₂OH), 16.6 (CH₃CCHCH₂CH₂), 21.5 [CH(CH₃)₂], 23.9 (CHCHCH₂CH₂), 25.9 (CCHCH₂CH₂), 27.4 [CH(CH₃)₂], 34.4 (CHCH₂CCH₃), 35.7 (CHCHCH₂CH₂), 39.2 (CCHCH₂CH₂), 45.6 (CHCH₃), 50.6 (CHCHCH₂CH₂), 52.2 (CHCHCH₂CH₂), 59.2 (CH₂OH), 123.8 (CH₃CCHCH₂OH), 124.4 (CCHCH₂CH₂), 133.8 (CH₃CCHCH₂CH₂), 139.0 (CH₃CCHCH₂OH), 214.4 (CO).

Mischung beider Diastereomeren:

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: R_f = 0.42.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (6) [M⁺], 288 (8), 245 (51), 221 (40), 195 (70), 177 (41), 134 (100), 119 (86), 111 (86), 93 (60), 81 (83), 69 (65), 55 (63).

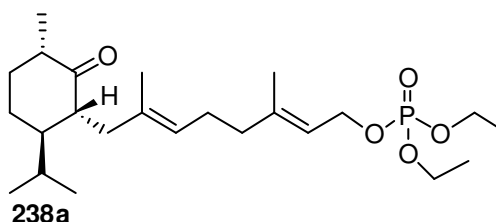
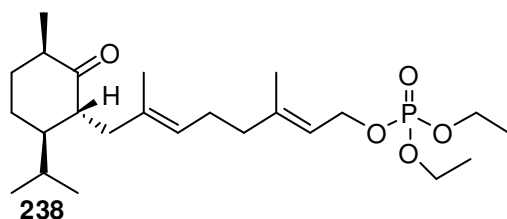
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (br), 2960 (m), 2930 (m), 2871 (m), 1702 (s), 1452 (m), 1384 (m), 1001 (m), 545 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.10).

HREIMS ber. für C₂₀H₃₂O₂: 306.2559, gef. 306.2553.

Diethyl-(2*E*,6*E*)-8-[(1*R*,3*R*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethyl-octa-2,6-dienylphosphat (238)

Diethyl-(2*E*,6*E*)-8-[(1*R*,3*S*,6*R*)-6-isopropyl-3-methyl-2-oxocyclohexyl]-3,7-dimethyl-octa-2,6-dienylphosphat (238a)



Unter N₂-Atmosphäre wurde das Diastereomerengemisch **237** und **237a** (700 mg,

2.28 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (4.0 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde trockenes Pyridin (0.22 mL, 2.74 mmol, 1.20 Äq.) und Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.36 mL, 2.51 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Nach 2.0 h wurde bei 0 °C nochmals Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.16 mL, 1.14 mmol, 0.50 Äq.) zugegeben und weitere 1.5 h gerührt. Dann wurde 1 M HCl zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (1:1)] wurde wiederum ein Diastereomerengemisch von **238** und **238a** (535 mg, 1.21 mmol, 53% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

Diastereomer **238**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [d, 3J = 6.1 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.91 [d, 3J = 6.2 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.97 (d, 3J = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 1.32-1.36 (m, 6H, POCH₂CH₃), 1.38-1.51 [m, 3H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂], 1.58 (s, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.69-1.70 (m, 3H, CH₃CCHCH₂OP), 1.71-1.79 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.86-1.96 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂), 2.00-2.12 (m, 4H, CCHCH₂CH₂, CCHCH₂CH₂), 2.23-2.41 (m, 2H, CHCH₂CCH₃), 2.46-2.59 (m, 1H, CHCH₃), 2.71 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, CHCHCH₂CH₂), 4.07-4.14 (m, 2H, CHCH₂OP), 4.54-4.55 (m, 4H, POCH₂CH₃), 5.11-5.15 (m, 1H, CCHCH₂CH₂), 5.36-5.41 (m, 1H, CHCH₂OP).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.6 (CHCH₃), 15.4 (CH₃CCHCH₂CH₂), 16.1 (d, 3J = 6.8 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 16.4 (CH₃CCHCH₂OP), 20.2 [CH(CH₃)₂], 21.3 [CH(CH₃)₂], 21.8 (CHCHCH₂CH₂), 26.0 (CCHCH₂CH₂), 27.8 [CH(CH₃)₂], 31.4 (CHCHCH₂CH₂), 39.3 (CCHCH₂CH₂), 41.3 (CHCH₃), 42.2 (CHCH₂CCH₃), 47.1 (CHCHCH₂CH₂), 51.3 (CHCHCH₂CH₂), 63.5 (d, 3J = 5.8 Hz, CHCH₂OP), 63.9 (d, 3J = 5.3 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 118.9 (d, 3J = 6.8 Hz, CH₃CCHCH₂OP), 126.2 (CCHCH₂CH₂), 132.8 (CH₃CCHCH₂CH₂), 142.6 (CH₃CCHCH₂OP), 216.4 (CO).

Diastereomer **238a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 [d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.93 [d, 3J = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.00 (d, 3J = 6.4 Hz, 3H, CHCH₃), 1.20-1.30 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 1.32-1.36 (m, 6H, POCH₂CH₃), 1.38-1.51 (m, 2H, CHCHCH₂CH₂, CHCHCH₂CH₂), 1.56 (s, 3H, CH₃CCHCH₂CH₂), 1.69-1.70 (m, 3H, CH₃CCHCH₂OP), 1.71-1.79 (m, 1H, CHCHCH₂CH₂), 2.00-2.12 [m, 7H, CHCHCH₂CH₂, CH(CH₃)₂, CCHCH₂CH₂, CCHCH₂CH₂, CHCH₂CCH₃], 2.23-2.41 (m, 2H, CHCH₃, CHCHCH₂CH₂), 2.46-2.59 (m, 1H, CHCH₂CCH₃), 4.07-4.14 (m, 2H, CHCH₂OP), 4.54-4.55 (m, 4H, POCH₂CH₃), 5.06-5.10 (m, 1H, CCHCH₂CH₂), 5.36-5.41 (m, 1H, CHCH₂OP).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.8 (CHCH₃), 14.9 [CH(CH₃)₂], 16.1 (d, 3J = 6.8 Hz,

2C, POCH₂CH₃), 16.3 (CH₃CCHCH₂OP), 16.6 (CH₃CCHCH₂CH₂), 21.5 [CH(CH₃)₂], 23.9 (CHCHCH₂CH₂), 26.2 (CCHCH₂CH₂), 27.5 [CH(CH₃)₂], 34.4 (CHCH₂CCH₃), 35.6 (CHCHCH₂CH₂), 39.4 (CCHCH₂CH₂), 45.5 (CHCH₃), 50.6 (CHCHCH₂CH₂), 52.3 (CHCHCH₂CH₂), 63.5 (d, ³J = 5.8 Hz, CHCH₂OP), 64.0 (d, ³J = 5.4 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 119.1 (d, ³J = 6.8 Hz, CH₃CCHCH₂OP), 124.2 (CCHCH₂CH₂), 134.4 (CH₃CCHCH₂CH₂), 142.2 (CH₃CCHCH₂OP), 214.0 (CO).

Mischung beider Diastereomeren:

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: *R_f* = 0.38.

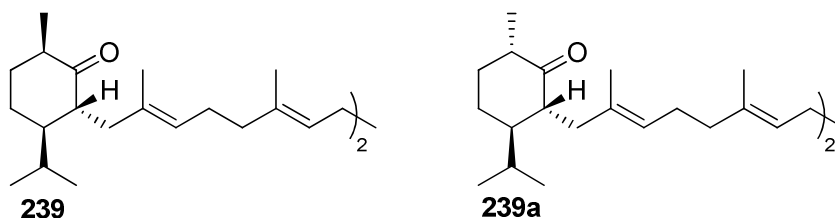
MS (ESI): *m/z* (%) = 465/466 (100/28) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2962 (m), 2872 (m), 1705 (m), 1448 (w), 1388 (w), 1370 (w), 1274 (m), 1165 (w), 1100 (w), 1021 (s), 976 (s), 802 (m), 748 (w), 549 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 (4.13), 279 (2.99).

HRESIMS ber. für C₂₄H₄₃O₅PNa [M+Na]⁺: 465.2746, gef. 465.2747.

(2*R*,2'*R*,5*R*,5'*R*,6*R*,6'*R*)-6,6'-[(2*E*,6*E*,10*E*,14*E*)-2,6,11,15-tetramethylhexadeca-2,6,10,14-tetraene-1,16-diyl]bis(5-isopropyl-2-methylcyclohexanon) (239)
(2*S*,2'*S*,5*R*,5'*R*,6*R*,6'*R*)-6,6'-[(2*E*,6*E*,10*E*,14*E*)-2,6,11,15-Tetramethylhexadeca-2,6,10,14-tetraene-1,16-diyl]bis(5-isopropyl-2-methylcyclohexanon) (239a)



Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (448 mg, 2.98 mmol, 3.30 Äq.) in entgastem, trockenen THF (27 mL) gerührt und Diiodethan (764 mg, 2.71 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Nach 3.0 h wurde zur blauen SmI₂-Lösung das Diastereomerengemisch **238**, **238a** (400 mg, 0.90 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (91 mL) langsam zugetropft. Nach 17 h Rühren bei RT wurde 2 M HCl zugegeben und viermal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE (pur) → PE/EA (40:1) → (10:1)] konnten die Homodimere **239** und **239a** (130 mg, 0.22 mmol, 50% d. Th.) als nicht trennbare Mischung im Verhältnis von 2.6:1 als farbloses Öl erhalten.

Diastereomer **239**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 [d, 3J = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 0.91 [d, 3J = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 0.97 (d, 3J = 6.5 Hz, 6H, COCHCH₃), 1.41-1.49 [m, 6H, CH(CH₃)₂, CH₂CHCHCH₂CH₂, CH₂CHCHCH₂CH₂], 1.58 (s, 6H, CH₃CCHCH₂CH₂C), 1.59 (s, 6H, CH₃CCH₂CH₂), 1.67-1.74 (m, 2H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 1.84-1.93 (m, 4H CH₂CHCHCH₂CH₂, CH₂CHCHCH₂CH₂), 1.95-2.10 (m, 12H, CH₂CH₂CCHCH₂, CH₂CH₂CCHCH₂, CH₂CH₂CCHCH₂), 2.24-2.35 (m, 4H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 2.50-2.59 (m, 2H, COCHCH₃), 2.71 (t, 3J = 7.9 Hz, 2H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 5.09-5.16 (m, 4H, CCHCH₂CH₂C, CH₂CH₂CCHCH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.7 (2C, COCHCH₃), 15.4 (2C, CH₃CCHCH₂CH₂C), 16.0 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 20.3 [2C, CH(CH₃)₂], 21.4 [2C, CH(CH₃)₂], 24.0 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 26.6 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 27.9 [2C, CH(CH₃)₂], 28.3 (2C, CH₂CH₂CCHCH₂), 31.5 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 39.6 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 41.3 (2C, COCHCH₃), 42.3 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 47.0 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 51.4 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 124.4 (2C, CH₂CH₂CCHCH₂), 127.1 (2C, CHCH₂CH₂C), 132.1 (2C, CCHCH₂CH₂C), 134.9 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 216.5 (2C, CO).

Diastereomer **239a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 [d, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 0.93 [d, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.01 (d, 3J = 6.5 Hz, 6H, COCHCH₃), 1.23-1.31 (m, 2H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 1.39-1.54 (m, 2H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 1.57 (s, 6H, CH₃CCHCH₂CH₂C), 1.58 (s, 6H, CH₃CCH₂CH₂C), 1.65-1.78 (m, 2H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 1.85-2.12 [m, 20H, CH₂CH₂CCHCH₂, CH₂CH₂CCHCH₂, CH(CH₃)₂, CH₂CHCHCH₂CH₂, CH₂CHCHCH₂CH₂, CH₂CH₂CCHCH₂, CH₂CHCHCH₂CH₂], 2.34-2.40 (m, 4H, CH₂CHCHCH₂CH₂, COCHCH₃), 2.47-2.52 (m, 2H, CH₂CHCHCH₂CH₂), 5.08-5.15 (m, 4H, CCHCH₂CH₂C, CH₂CH₂CCHCH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.8 (2C, COCHCH₃), 15.1 [2C, CH(CH₃)₂], 16.0 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 16.7 (2C, CH₃CCHCH₂CH₂C), 21.6 [2C, CH(CH₃)₂], 21.9 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 26.8 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 27.5 [2C, CH(CH₃)₂], 28.3 (2C, CH₂CH₂CCHCH₂), 34.4 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 35.6 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 39.7 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 45.6 (2C, COCHCH₃), 50.7 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 52.4 (2C, CH₂CHCHCH₂CH₂), 124.2 (2C, CH₂CH₂CCHCH₂), 124.9 (2C, CHCH₂CH₂C), 133.8 (2C, CCHCH₂CH₂C), 135.2 (2C, CH₂CH₂CCH₃), 214.1 (2C, CO).

Mischung beider Diastereomeren:

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.33.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 578 (10) [M⁺], 535 (56), 425 (23), 357 (30), 289 (25), 221

(85), 195 (100), 135 (49), 95 (61), 81 (88), 55 (57).

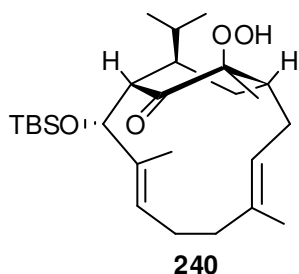
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (s), 2929 (s), 2868 (m), 1706 (s), 1702 (s), 1450 (m), 1375 (m), 1153 (w), 1096 (m), 1034 (m), 1010 (m), 911 (w), 841 (m), 692 (m), 539 (s).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 203 (4.19), 268 (2.98).

HREIMS ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_2$: 578.5063, gef. 578.5048.

6 Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.5

(1*R*,3*E*,7*E*,9*R*,10*S*,12*R*,14*R*)-9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-12-hydroperoxy-14-isopropyl-4,8,12-trimethylbicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11-on (**240**)



Zyklus **198** (15 mg, 0.036 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (3.0 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dazu wurde in Anwesenheit von Luftsauerstoff LiAlH₄ (4 M in Et₂O, 0.03 mL, 0.12 mmol, 3.33 Äq.) gegeben und langsam erwärmt. Bei -20 °C wurde für 4.0 h gerührt. Dann wurde vorsichtig Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (10:1)] wurde Hydroperoxid **240** (10 mg, 0.023 mmol, 64% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.27$.

$[\alpha]_D^{23} +114.4$ (c 1.42, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.88-0.90 [m, 15H, SiC(CH₃)₃, CH(CH₃)₂, CH(CH₃)₂], 1.34-1.36 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.47 [s, 3H, C(OOH)CH₃], 1.55 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.63 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.94-2.03 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.05-2.10 (m, 3H, CHCHCHCH₂, CHCHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃), 2.22-2.24 (m, 3H, CH₃CCHCH₂CH, CH₃CCHCH₂CH), 2.30-2.40 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.43-2.49 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 2.81-2.84 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 4.78-4.82 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.18 (tdd, ³ J = 2.8 Hz, ³ J = 11.6 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 1H, CHCH₂CH₂C), 5.59 (s, 1H, CHCHCHCH₂), 7.48 [s, 1H, C(OOH)CH₃].

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.4 [Si(CH₃)], -5.1 [Si(CH₃)], 13.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.3 [CH(CH₃)₂], 15.3 (CH₃CCHCH₂CH), 16.8 [C(OOH)CH₃], 18.1 [SiC(CH₃)₃], 21.2 [CH(CH₃)₂], 24.7 (CH₂CH₂CCH₃), 24.7 (CHCHCHCH₂), 25.9 [3C, SiC(CH₃)₃], 27.5 [CH(CH₃)₂], 30.8 (CH₃CCHCH₂CH), 39.4 (CHCHCHCH₂), 40.0 (CH₂CH₂CCH₃), 42.8 (CH₃CCHCH₂CH), 59.0 (CHCHCHCH₂), 73.0 (CHCHCHCH₂), 87.8 [C(OOH)CH₃], 124.0 (CH₃CCHCH₂CH), 126.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 136.5 (CH₂CH₂CCH₃), 136.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 209.1 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 473/474 (100/32) [M+Na]⁺.

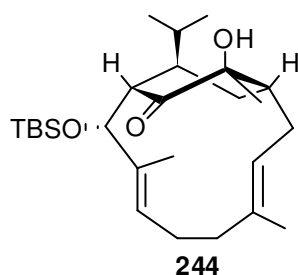
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3404 (br), 2953 (m), 2929 (m), 2856 (m), 1707 (m), 1463 (w), 1387 (w), 1372 (w), 1253 (m), 1098 (m), 1070 (s), 1043 (s), 1016 (s), 904 (w), 885 (s), 863 (s),

774 (s), 674 (w), 587 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.89).

HRESIMS ber. für $C_{26}H_{46}O_4SiNa$ $[M+Na]^+$: 473.3063, gef. 473.3061.

(1*R*,3*E*,7*E*,9*R*,10*S*,12*R*,14*R*)-9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-12-hydroxy-14-isopropyl-4,8,12-trimethylbicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11-on (244)



Hydroperoxid **240** (8 mg, 0.018 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (2.0 mL) gelöst und NaI (14 mg, 0.096 mmol, 5.33 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelb und wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an

Kieselgel [PE/EA (10:1)] wurde Alkohol **244** (3.9 mg, 0.009 mmol, 51% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: R_f = 0.31.

$[\alpha]_D^{23}$ +65.4 (c 0.39, CHCl₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.00 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.86 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.87 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.89 [d, ³ J = 7.1 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.41-1.43 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.44 (s, 3H, CH₃COH), 1.55 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.62 (s, 4H, CH₂CH₂CHCCH₃, CH₃COH), 1.92-2.09 (m, 4H, CH₃CCHCH₂CH, CH₂CH₂CCH₃, CHCHCHCH₂), 2.18-2.24 (m, 4H, CHCHCHCH₂, CH₃CCHCH₂CH, CH₃CCHCH₂CH), 2.32-2.39 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.43-2.50 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 2.89 (dd, ³ J = 1.0.0 Hz, ³ J = 11.1 Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.79 (t, ³ J = 7.4 Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.08-5.10 (m, 1H, CHCH₂CH₂C), 5.59 (s, 1H, CHCHCHCH₂).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -5.1 [Si(CH₃)], 13.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.0 [CH(CH₃)₂], 15.3 (CH₃CCHCH₂CH), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.1 [CH(CH₃)₂], 23.0 (CH₃COH), 24.7 (CH₂CH₂CCH₃), 24.9 (CHCHCHCH₂), 25.9 [3C, SiC(CH₃)₃], 27.2 [CH(CH₃)₂], 30.6 (CH₃CCHCH₂CH), 38.8 (CHCHCHCH₂), 39.9 (CH₂CH₂CCH₃), 45.3 (CH₃CCHCH₂CH), 57.8 (CHCHCHCH₂), 73.1 (CHCHCHCH₂), 76.2 (CH₃COH), 124.2 (CH₃CCHCH₂CH), 126.3 (CH₃CCHCH₂CH₂), 136.0 (CH₂CH₂CCH₃), 136.7 (CH₃CCHCH₂CH₂), 211.9 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 457/458 (100/32) $[M+Na]^+$.

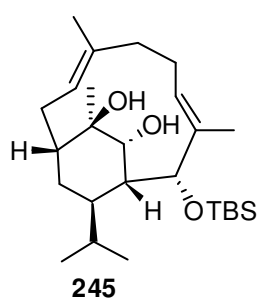
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3463 (br), 2953 (m), 2929 (m), 2856 (m), 1703 (m), 1463 (w), 1386 (w),

1253 (m), 1064 (s), 1042 (s), 1012 (m), 934 (m), 913 (s), 887 (s), 854 (w), 834 (s), 774 (s), 757 (s), 677 (w), 666 (w), 568 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (3.77).

HRESIMS ber. für $C_{26}H_{46}O_3SiNa$ $[M+Na]^+$: 457.3114, gef. 457.3115.

(1*R*,2*R*,3*E*,7*E*,10*R*,11*R*,12*R*,13*R*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-13-isopropyl-3,7,11-trimethylbicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11,12-diol (245**)**



Zyklus **198** (10 mg, 0.024 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (3.0 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde bei -40 °C $LiAlH_4$ (4 M in Et_2O , 0.03 mL, 0.12 mmol, 5.00 Äq.) gegeben und anschließend wurde über 16 h langsam auf RT erwärmt. Nach 3 d Rühren bei RT wurde vorsichtig Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen,

über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (8:1)] wurde Diol **245** (6 mg, 0.014 mmol, 58% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: R_f = 0.14.

$[\alpha]_D^{23} +30.4$ (c 1.10, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.02 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.04 [s, 3H, $Si(CH_3)_3$], 0.82 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 0.87 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$], 0.93 [d, 3J = 7.1 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$], 1.05 (s, 1H, CH_3COH), 1.38 (s, 3H, CH_3COH), 1.51-1.56 (m, 1H, $CHCHCHCH_2$), 1.56 (s, 3H, $CH_2CH_2CCH_3$), 1.74 (s, 3H, $CH_2CH_2CHCCH_3$), 1.87-1.89 (m, 3H, CH_3CCHCH_2CH , $CHCHCHCH_2$, $CHCHCHCH_2$), 2.12-2.26 (m, 5H, $CHCHCHCH_2$, CH_3CCHCH_2CH , $CH_2CH_2CCH_3$, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.34-2.40 (m, 1H, $CH_2CH_2CCH_3$), 2.42-2.49 [m, 2H, CH_3CCHCH_2CH , $CH(CH_3)_2$], 2.51 (d, 3J = 12.0 Hz, 1H, $CHOH$), 3.46 (dd, 3J = 6.3 Hz, 3J = 12.0 Hz, 1H, $CHOH$), 4.73 (s, 1H, $CHCHCHCH_2$), 5.50 (m, 1H, CH_3CCHCH_2CH), 5.69-5.73 (m, 1H, $CHCH_2CH_2C$).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.2 [$Si(CH_3)_3$], -5.1 [$Si(CH_3)_3$], 13.7 ($CH_3CCHCH_2CH_2$), 14.7 (CH_3CCHCH_2CH), 14.8 [$CH(CH_3)_2$], 18.0 [$Si(CH_3)_3$], 20.5 ($CHCHCHCH_2$), 21.1 [$CH(CH_3)_2$], 23.9 ($CH_2CH_2CCH_3$), 25.8 [3C, $Si(CH_3)_3$], 26.5 (CH_3COH), 28.7 (CH_3CCHCH_2CH), 29.0 [$CH(CH_3)_2$], 34.0 ($CHCHCHCH_2$), 39.5 ($CH_2CH_2CCH_3$), 41.3 (CH_3CCHCH_2CH), 45.7 ($CHCHCHCH_2$), 74.5 (CH_3COH), 75.4 ($CHOH$), 79.4 ($CHCHCHCH_2$), 124.9 ($CH_3CCHCH_2CH_2$), 128.9 (CH_3CCHCH_2CH), 135.2 ($CH_2CH_2CCH_3$), 141.2 ($CH_3CCHCH_2CH_2$).

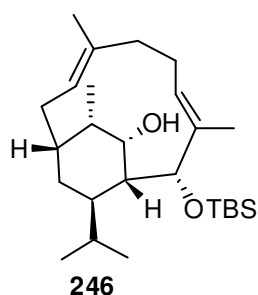
MS (ESI): m/z (%) = 459/460 (100/31) $[M+Na]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3507 (w), 3471 (w), 2954 (m), 2929 (m), 2889 (m), 2857 (m), 1463 (w), 1387 (w), 1365 (w), 1252 (m), 1056 (s), 1046 (s), 1008 (m), 988 (w), 900 (m), 869 (m), 834 (s), 774 (s), 757 (s), 666 (w), 553 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (3.97).

HRESIMS ber. für $C_{26}H_{48}O_3SiNa$ $[M+Na]^+$: 459.3271, gef. 459.3270.

(1*R*,3*E*,7*E*,9*R*,10*R*,11*S*,12*S*,14*R*)-9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-14-isopropyl-4,8,12-trimethylbicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11-ol (246)



Zyklus **198** (146 mg, 0.35 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (29 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dazu wurde unter fast vollständiger Abwesenheit von Luftsauerstoff $LiAlH_4$ (4 M in Et_2O , 0.44 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) gegeben und langsam auf -20 °C erwärmt. Bei -20 °C wurde für 8.0 h gerührt. Anschließend wurde nochmals $LiAlH_4$ (4 M in Et_2O , 0.25 mL, 1.00 mmol, 2.90 Äq.) zugegeben und 14 h bei -20 °C gerührt. Dann wurde vorsichtig

Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (40:1) \rightarrow (10:1)] wurde Alkohol **246** (60 mg, 0.15 mmol, 43% d. Th.) und Hydroperoxid **240** (21 mg, 0.05 mmol, 14% d. Th.) als farblose Öle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: R_f = 0.40.

$[\alpha]_D^{25} +107.6$ (c 0.83, $CHCl_3$).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.02 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.02 [s, 3H, Si(CH_3)], 0.82 [d, 3J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 0.86 [s, 9H, SiC(CH_3)₃], 0.89 [d, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH_3)₂], 1.01 [d, 3H, CH(OH)CHCH₃], 1.36-1.44 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.58 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.62-1.74 [m, 2H, CH(OH)CHCH₃, CHCHCHCH₂], 1.71 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.75-1.80 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.78 (d, 3J = 12.7 Hz, 1H, OH), 1.91-2.01 (m, 3H, CH₃CCHCH₂CH, CH₃CCHCH₂CH, CHCHCHCH₂), 2.03-2.19 [m, 3H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃, CH(CH_3)₂], 2.24-2.31 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃, CH₃CCHCH₂CH), 2.33-2.44 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 3.71 (ddd, 3J = 3.6 Hz, 3J = 8.2 Hz, 3J = 12.4 Hz, 1H, CHOH), 4.81 (s, 1H, CHCHCHCH₂), 5.28-5.31 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.63-5.67 (dd, 3J = 5.8 Hz, 3J = 10.2 Hz, 1H, CHCH₂CH₂C).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.2 [Si(CH_3)], -5.1 [Si(CH_3)], 13.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.2 (CH₃CCHCH₂CH), 16.0 [CH(OH)CHCH₃], 17.7 [CH(CH_3)₂], 18.1 [SiC(CH_3)₃], 21.7 [CH(CH_3)₂], 24.2 (CH₂CH₂CCH₃), 25.8 [3C, SiC(CH_3)₃], 26.0

(CHCHCHCH₂), 26.5 (CH₃CCHCH₂CH), 30.0 [CH(CH₃)₂], 34.2 (CH₃CCHCH₂CH), 36.0 (CHCHCHCHCH₂), 37.2 [CH(OH)CHCH₃], 40.0 (CH₂CH₂CCH₃), 49.2 (CHCHCHCHCH₂), 72.4 (CHOH), 77.8 (CHCHCHCHCH₂), 126.0 (CH₃CCHCH₂CH₂), 126.7 (CH₃CCHCH₂CH), 137.0 (CH₂CH₂CCH₃), 141.2 (CH₃CCHCH₂CH₂).

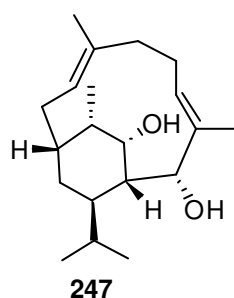
MS (ESI): m/z (%) = 443/444 (100/33) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3554 (w), 3520 (s), 2953 (m), 2928 (m), 2857 (m), 1461 (w), 1387 (w), 1365 (w), 1252 (m), 1038 (s), 1004 (m), 983 (w), 897 (m), 879 (m), 834 (s), 813 (w), 773 (s), 758 (s), 671 (m), 581 (w), 558 (m), 587 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.95).

HRMS (microESI) ber. für C₂₆H₄₈O₂SiNa [M+Na]⁺: 443.3321, gef. 443.3312.

(1*R*,2*R*,3*E*,7*E*,10*R*,11*S*,12*S*,13*R*)-13-Isopropyl-3,7,11-trimethylbicyclo[8.2.2]-tetradeca-3,7-dien-2,12-diol (247**)**



Zu einer Lösung von Zyklus **191** (20 mg, 0.048 mmol, 1.00 Äq.) in THF (4.0 mL) wurde DIBAL-H (25% in Toluol, 0.45 mL, 14.0 Äq.) zugegeben und 2.0 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt war, wurde Wasser zugegeben und mit 2 M HCl angesäuert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 2 M NaOH versetzt und nochmals zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (5:1)] wurde 1,3-Diol **247** (13.9 mg, 0.045 mmol, 94% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.26.

$[\alpha]_D^{23}$ +118.1 (c 1.39, CHCl₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.93 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.02 (d, ³ J = 7.1 Hz, 3H, COCHCH₃), 1.43-1.47 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.59 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.63 [br, 1H, CH(OH)C], 1.67-1.72 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.69 [d, ³ J = 12.6 Hz, 1H, CH(OH)CHCH₃], 1.78 (d, ³ J = 1.1 Hz, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.80-1.85 (m, 2H, COCHCH₃, CHCHCHCH₂), 1.97-2.02 [m, 2H, CH₃CCHCH₂CH, CH(CH₃)₂], 2.03-2.08 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.14-2.21 (m, 3H, CHCHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.26-2.33 (m, 2H, CH₃CCHCH₂CH, CH₂CH₂CCH₃), 2.40-2.46 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 3.77 [ddd, ³ J = 4.3 Hz, ³ J = 8.3 Hz, ³ J = 12.6 Hz, 1H, CH(OH)CHCH₃], 4.88 (s, 1H, CH(OH)C), 5.28 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.69 (dd, ³ J = 5.8 Hz, ³ J = 10.0 Hz, 1H,

CHCH₂CH₂C).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.4 (CH₃CCHCH₂CH), 15.9 [CH(OH)CHCH₃], 18.2 [CH(CH₃)₂], 21.8 [CH(CH₃)₂], 24.6 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 (CHCHCHCH₂), 26.4 (CH₃CCHCH₂CH), 30.5 [CH(CH₃)₂], 33.8 (CH₃CCHCH₂CH), 36.3 (CHCHCHCH₂), 36.7 [CH(OH)CHCH₃], 40.2 (CH₂CH₂CCH₃), 48.2 (CHCHCHCH₂), 72.3 [CH(OH)CHCH₃], 77.5 [CH(OH)C], 126.3 (CH₃CCHCH₂CH), 128.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 137.4 (CH₂CH₂CCH₃), 139.8 (CH₃CCHCH₂CH₂).

MS (ESI): m/z (%) = 329/330 (100/21) [M+Na]⁺.

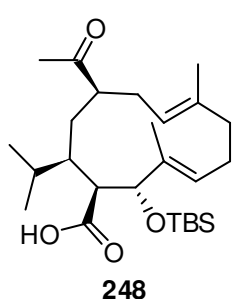
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3527 (m), 3434 (m), 2958 (m), 2915 (m), 2863 (m), 1434 (m), 1382 (m), 1347 (w), 1156 (w), 1115 (w), 1057 (m), 1016 (s), 963 (m), 938 (w), 903 (m), 821 (w), 785 (w), 766 (w), 661 (m), 599 (s), 580 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (3.97).

HRESIMS ber. für C₂₀H₃₄O₂Na [M+Na]⁺: 329.2457, gef. 329.2456.

Schmelzpunkt: 135-140 °C.

(1*S*,2*R*,3*E*,7*E*,10*R*,12*R*)-10-Acetyl-2-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-12-isopropyl-3,7-dimethylcyclododeca-3,7-dien-carbonsäure (248**)**



Zu einer Lösung von Hydroperoxid **240** (18 mg, 0.040 mmol, 1.00 Äq.) in CCl₄ (5.5 mL) wurde konz. HCl (12 M, ca. 50 μ L) gegeben und insgesamt 21 h bei 40 °C und 4 d bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (5:1)] wurde Säure **248** (8 mg, 0.018 mmol, 45% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten. Zusätzlich konnte noch Lacton **249**

(5 mg, 0.012 mmol, 29% d. Th.) als farbloser Feststoff isoliert werden.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: R_f = 0.20.

$[\alpha]_D^{23}$ +103.6 (c 0.33, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.06 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.02 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.81 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.85 [d, ³ J = 7.2 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.07 [d, ³ J = 7.0 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.21-1.25 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.46 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.50 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.57-1.62 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.82-1.96 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.96-2.07 (m, 3H, CHCHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.13-2.19 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃, CH₃CCHCH₂CH), 2.20 (s, 3H, COCH₃), 2.30-2.33 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.38 (ddd, ³ J = 4.2 Hz, ³ J = 12.2 Hz, ² J = 17.1 Hz, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.56-2.58 (m, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.81 (dd, ³ J = 2.8 Hz,

$^3J = 10.3$ Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.32 (d, $^3J = 10.3$ Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.93 (d, $^3J = 10.7$ Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.10-5.13 (m, 1H, CHCH₂CH₂C).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.4$ [Si(CH₃)], -4.7 [Si(CH₃)], 9.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 14.7 (CH₃CCHCH₂CH), 15.6 [CH(CH₃)₂], 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.2 [CH(CH₃)₂], 23.8 (CHCHCHCHCH₂), 24.3 (CH₂CH₂CCH₃), 24.6 (CH₃CCHCHCH₂CH), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 27.5 [CH(CH₃)₂], 28.8 (COCH₃), 38.3 (CHCHCHCHCH₂), 38.8 (CH₂CH₂CCH₃), 46.8 (CH₃CCHCHCH₂CH), 47.7 (CHCHCHCHCH₂), 80.3 (CHCHCHCHCH₂), 121.8 (CH₃CCHCHCH₂CH), 131.3 (CH₃CCHCHCH₂CH₂), 133.0 (CH₃CCHCHCH₂CH₂), 135.3 (CH₂CH₂CCH₃), 180.5 (COOH), 211.6 (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 435 (2) [M-Me]⁺, 393 (42) [M-*t*Bu]⁺, 301 (9), 273 (10), 255 (13), 225 (10), 198 (18), 141 (22), 133 (27), 93 (18), 75 (100), 43 (37).

MS (ESI): m/z (%) = 473/474 (100/34) [M+Na]⁺.

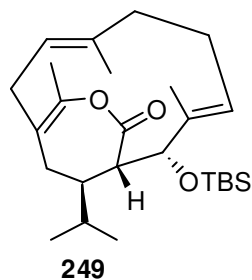
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955$ (m), 2928 (m), 2899 (m), 2856 (m), 1701 (s), 1464 (w), 1441 (w), 1359 (w), 1249 (w), 1225 (w), 1208 (w), 1049 (s), 859 (m), 834 (s), 776 (s), 667 (w), 611 (w), 573 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (3.91).

HREIMS ber. für C₂₂H₃₇O₄Si [M-*t*Bu]⁺: 393.2461, gef. 393.2460.

Schmelzpunkt: 195-200 °C.

(3*E*,7*E*,9*R*,10*S*,15*R*)-9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-15-isopropyl-4,8,13-trimethyl-12-oxabicyclo[8.3.2]pentadeca-1(13),3,7-trien-11-on (249)



DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.70$.

$[\alpha]_D^{22} -52.6$ (c 0.62, CHCl₃).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.04$ [s, 3H, Si(CH₃)], 0.03 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.84 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.91 [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 0.95 [d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.44 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.59 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.60-1.63 (m, 1H, CHCHCHCHCH₂), 1.68-1.70 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.91 (d, $^3J = 14.0$ Hz, 1H, CHCHCHCHCH₂), 1.96 (s, 3H, CH₃CC), 2.11-2.27 (m, 3H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 2.25-2.32 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.44 (dd, $^3J = 14.0$ Hz, $^2J = 14.0$ Hz, 1H, CHCHCHCHCH₂), 2.51 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^2J = 13.7$ Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 2.74 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CHCHCHCHCH₂), 2.93 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^2J = 13.5$ Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 4.18 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, CHCHCHCHCH₂), 5.05 (d, $^3J = 10.6$ Hz, 1H, CHCH₂CH₂C), 5.29 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.0$ [Si(CH₃)], -4.6 [Si(CH₃)], 10.3

(CH₃CCHCH₂CH₂), 15.6 (CH₃CCHCH₂CH), 16.0 [CH(CH₃)₂], 16.2 (CH₃CC), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.5 [CH(CH₃)₂], 22.7 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 29.4 (CHCHCHCH₂), 32.4 (CH₃CCHCH₂CH), 36.4 [CH(CH₃)₂], 38.2 (CH₂CH₂CCH₃), 49.6 (CHCHCHCH₂), 61.6 (CHCHCHCH₂), 81.9 (CHCHCHCH₂), 121.6 (CH₃CC), 124.6 (CH₃CCHCH₂CH), 131.8 (CH₃CCHCH₂CH₂), 132.8 (CH₃CCHCH₂CH₂), 133.1 (CH₂CH₂CCH₃), 142.9 (CH₃CC), 173.8 (CO).

MS (ESI): m/z (%) = 450/451 (95/21) [M+NH₄]⁺, 301 (100).

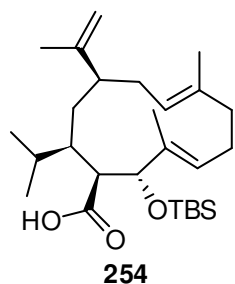
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (m), 2926 (m), 2853 (m), 1731 (s), 1462 (m), 1442 (w), 1387 (w), 1368 (w), 1250 (m), 1190 (m), 1130 (w), 1083 (w), 1040 (s), 1022 (s), 1007 (s), 916 (w), 872 (m), 857 (m), 835 (s), 773 (s), 672 (w), 592 (m), 575 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.04).

HRESIMS ber. für C₂₆H₄₈O₃SiN [M+NH₄]⁺: 450.3403, gef. 450.3397.

Schmelzpunkt: 150-153 °C.

(1*S*,2*R*,3*E*,7*E*,10*R*,12*R*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-12-isopropyl-3,7-dimethyl-10-(prop-1-en-2-yl)cyclododeca-3,7-dien-carbonsäure (254)



Zu einer Suspension von Methyltriphenylphosphoniumbromid (189 mg, 0.53 mmol, 10.0 Äq.) in THF (3.0 mL) wurde bei 0 °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.21 mL, 0.53 mmol, 10.0 Äq.) gegeben und 1.0 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Keton **248** (24 mg, 0.053 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.0 mL) zur orangefarbenen Lösung zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Dann wurde 1 M HCl zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Nach

Trocknen über MgSO₄ und Filtrieren wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA (10:1)] gereinigt. **254** (14 mg, 0.031 mmol, 59% d. Th.) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: R_f = 0.34.

$[\alpha]_D^{26}$ +37.0 (c 0.23, CHCl₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = -0.06 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.01 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.80 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 0.80 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.05 [d, ³ J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.21-1.26 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.43-1.46 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.48 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.51 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.76-1.80 (m, 4H, CH₂=CCH₃, CHCHCHCH₂), 1.89-1.93 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.99-2.09 (m, 3H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃, CH₃CCHCH₂CH), 2.14-2.21 (m, 3H, CH₂CH₂CCH₃, CH₃CCHCH₂CH, CH₃CCHCH₂CH), 2.35-2.40 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.80 (dd, ³ J = 2.6 Hz,

$^3J = 10.3$ Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.35 (d, $^3J = 10.3$ Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.83 (s, 1H, CH₂=CCH₃), 4.87 (s, 1H, CH₂=CCH₃), 4.92 (d, $^3J = 9.5$ Hz, 1H, CH₃CCHCH₂CH), 5.09-5.12 (m, 1H, CHCH₂CH₂C).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.4$ [Si(CH₃)], -4.7 [Si(CH₃)], 9.5 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.1 (CH₃CCHCH₂CH), 15.5 [CH(CH₃)₂], 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.3 [CH(CH₃)₂], 23.3 (CH₂=CCH₃), 24.3 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 26.0 (2C, CH₃CCHCH₂CH, CHCHCHCH₂), 27.4 [CH(CH₃)₂], 38.7 (CH₃CCHCH₂CH), 38.8 (CHCHCHCH₂), 39.0 (CH₂CH₂CCH₃), 47.9 (CHCHCHCH₂), 80.6 (CHCHCHCH₂), 109.8 (CH₂=CCH₃), 122.2 (CH₃CCHCH₂CH), 131.3 (CH₃CCHCH₂CH₂), 133.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 134.5 (CH₂CH₂CCH₃), 148.9 (CH₂=CCH₃), 180.2 (COOH).

MS (ESI): m/z (%) = 471/472 (100/36) [M+Na]⁺.

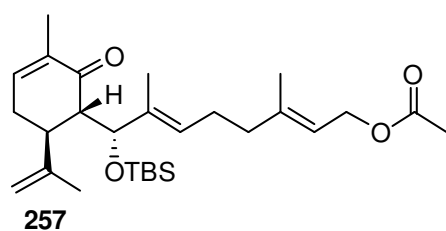
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (m), 2928 (m), 2856 (m), 1701 (s), 1462 (w), 1442 (w), 1250 (w), 1227 (m), 1209 (w), 1048 (s), 887 (m), 860 (s), 835 (s), 775 (s), 666 (w), 613 (w), 577 (w), 547 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.09).

HRMS (microESI) ber. für C₂₇H₄₈O₃SiNa [M+Na]⁺: 471.3265, gef. 471.3261.

Schmelzpunkt: 152-155 °C.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3,7-dimethyl-8-[(1*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-enyl]octa-2,6-dienylacetat (257)



148 (2.09 g, 5.80 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DMF (6.0 mL) gelöst und Imidazol (869 mg, 12.8 mmol, 2.20 Äq.) zugegeben. Nach 10 min wurde TBSCl (1.14 g, 7.56 mmol, 1.30 Äq.) hinzugefügt und 20 h bei RT gerührt. Danach wurde Wasser zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknen

über MgSO₄ und Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/EA (12:1)] ergab **257** (2.70 g, 5.68 mmol, 98% d. Th.) als farbloses Öl.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.51$.

$[\alpha]_D^{25} -9.27$ (c 1.03, CHCl₃).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.09$ [s, 3H, Si(CH₃)], -0.08 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.61 [s, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.68 (s, 3H, CH₂CCH₃), 1.71 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.75-1.76 (m, 3H, COCCH₃), 2.05 (s, 3H, OCOCH₃), 2.10-2.13 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.19-2.22 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.25-2.31 (m, 1H, CHCHCH₂),

2.37-2.38 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.52-2.60 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.66 (dd, ³J = 1.9 Hz, ³J = 9.8 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.26 [d, ³J = 9.7 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.58 (d, ³J = 7.0 Hz, 2H, CHCH₂O), 4.65 (s, 1H, CH₂CCH₃), 4.75 (s, 1H, CH₂CCH₃), 5.34-5.39 (m, 2H, CHCH₂CH₂, CHCH₂O), 6.50-6.52 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -4.8 [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 16.1 (COCCH₃), 16.2 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.0 (OCOCH₃), 21.9 (CH₂CCH₃), 25.5 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 26.5 (CHCHCH₂), 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.4 (CHCHCH₂), 54.3 (CHCHCH₂), 61.2 (CHCH₂O), 79.5 [CH(OSi)CCH₃], 111.3 (CH₂CCH₃), 118.8 (CHCH₂O), 127.8 (CHCH₂CH₂), 134.6 (COCCH₃), 136.6 [CH(OSi)CCH₃], 140.4 (CHCH₂CHCH), 141.4 (CH₂CH₂CCH₃), 145.7 (CH₂CCH₃), 171.0 (OCOCH₃), 199.2 (CO).

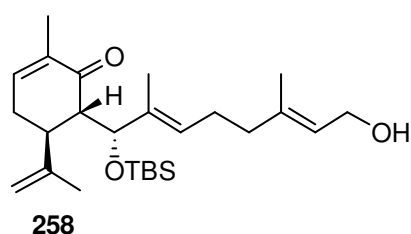
MS (ESI): *m/z* (%) = 497/498 (100/38) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (w), 2929 (w), 2890 (w), 2856 (w), 1739 (m), 1679 (m), 1442 (w), 1364 (m), 1230 (s), 1088 (m), 1063 (s), 1024 (m), 958 (w), 875 (m), 835 (s), 775 (s), 667 (w), 577 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.20), 239 (3.79), 327 (2.33).

HRMS (microESI) ber. für C₂₈H₄₆O₄SiNa [M+Na]⁺: 497.3058, gef. 497.3042.

(5*S*,6*S*)-6-[(1*R*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-8-hydroxy-2,6-dimethylocta-2,6-dienyl]-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enon (258**)**



257 (4.12 g, 8.67 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1, 28 mL) gelöst und LiOH · H₂O (1.82 g, 43.3 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben und bei RT 5 d gerührt. Danach wurde ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben und dreimal mit Et₂O extrahiert. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert

und im Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (10:1) → (4:1)] wurde **258** (3.38 g, 7.82 mmol, 90% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: *R_f* = 0.14.

$[\alpha]_D^{25}$ -0.22 (c 1.38, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.09 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.08 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.83 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.62 [s, 3H, CH(OSi)CCH₃], 1.68 (s, 6H, CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃), 1.75-1.76 (m, 3H, COCCH₃), 2.09-2.12 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.19-2.31 (m, 3H, CHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃), 2.38-2.40 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.52-2.61 (m, 1H,

CHCHCH₂), 2.66 (dd, ³J = 1.9 Hz, ³J = 9.7 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.15 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H, CHCH₂OH), 4.25 [d, ³J = 9.7 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.65 (s, 1H, CH₂CCH₃), 4.75 (s, 1H, CH₂CCH₃), 5.37-5.44 (m, 2H, CHCH₂OH, CHCH₂CH₂), 6.51-6.53 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -4.7 [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 16.0 (CH₂CH₂CCH₃), 16.1 (COCCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.9 (CH₂CCH₃), 25.6 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 26.5 (CHCHCH₂), 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.4 (CHCHCH₂), 54.3 (CHCHCH₂), 59.3 (CHCH₂OH), 79.5 [CH(OSi)CCH₃], 111.3 (CH₂CCH₃), 124.0 (CHCH₂OH), 128.0 (CHCH₂CH₂), 134.6 (COCCH₃), 136.4 [CH(OSi)CCH₃], 138.8 (CH₂CH₂CCH₃), 140.4 (CHCH₂CHCH), 145.7 (CH₂CCH₃), 199.3 (CO).

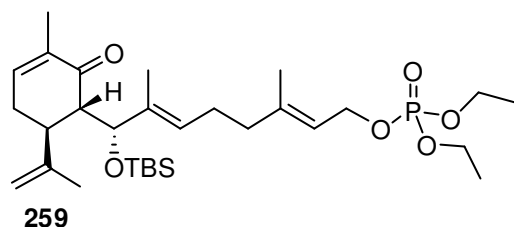
MS (ESI): *m/z* (%) = 455/456 (100/31) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3435 (br), 2952 (w), 2927 (w), 2888 (w), 2856 (w), 1671 (m), 1440 (w), 1364 (w), 1251 (m), 1087 (m), 1062 (s), 1006 (m), 875 (s), 834 (s), 774 (s), 667 (w), 577 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.16), 239 (3.76), 327 (2.04).

HRMS (microESI) ber. für C₂₆H₄₄O₃SiNa [M+Na]⁺: 455.2952, gef. 455.2949.

(8*R*,2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3,7-dimethyl-8-[(1*S*,6*S*)-3-methyl-2-oxo-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-enyl]octa-2,6-dienyldiethylphosphat (259**)**



Unter Ar-Atmosphäre wurde **258** (3.23 g, 7.46 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (16 mL) gelöst und bei 0 °C Pyridin (0.7 mL, 8.95 mmol, 1.20 Äq.) und Phosphorsäurediethylesterchlorid (1.3 mL, 8.95 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Nach 1.5 h bei 0 °C

wurde mit 2 M HCl verdünnt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit 2 M HCl, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **259** (4.03 g, 7.08 mmol, 95% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (1:1)]: *R_f* = 0.55.

[α]_D²⁵ -2.54 (c 1.26, CHCl₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.10 [s, 3H, Si(CH₃)], -0.08 [s, 3H, Si(CH₃)], 0.82 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.34 (dt, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 6H, POCH₂CH₃), 1.61 [s, 3H,

CH(OSi)CCH₃], 1.68 (s, 3H, CH₂CCH₃), 1.72 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.75-1.76 (m, 3H, COCCH₃), 2.10-2.13 (m, 2H, CH₂CH₂CCH₃), 2.18-2.32 (m, 3H, CHCHCH₂, CH₂CH₂CCH₃), 2.36-2.38 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.52-2.60 (m, 1H, CHCHCH₂), 2.66 (dd, ³J = 1.8 Hz, ³J = 9.8 Hz, 1H, CHCHCH₂), 4.11 (dq, ³J = 7.1 Hz, ³J = 14.2 Hz, 4H, POCH₂CH₃), 4.25 [d, ³J = 9.7 Hz, 1H, CH(OSi)CCH₃], 4.56 (dd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2H, CHCH₂OP), 4.65 (s, 1H, CH₂CCH₃), 4.75 (s, 1H, CH₂CCH₃), 5.37-5.44 (m, 2H, CHCH₂CH₂, CHCH₂OP), 6.51-6.53 (m, 1H, CHCH₂CHCH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 [Si(CH₃)], -4.8, [Si(CH₃)], 10.2 [CH(OSi)CCH₃], 16.1 (d, ³J = 6.7 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 16.2 (COCCH₃), 16.2 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.9 (CH₂CCH₃), 25.5 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 26.5 (CHCHCH₂), 38.9 (CH₂CH₂CCH₃), 42.4 (CHCHCH₂), 54.3 (CHCHCH₂), 63.6 (d, ²J = 5.8 Hz, 2C, POCH₂CH₃), 63.9 (d, ²J = 5.6 Hz, CHCH₂OP), 79.5 [CH(OSi)CCH₃], 111.4 (CH₂CCH₃), 119.5 (d, ³J = 6.9 Hz, CHCH₂OP), 127.7 (CHCH₂CH₂), 134.5 (COCCH₃), 136.7 [CH(OSi)CCH₃], 140.4 (CHCH₂CHCH), 141.8 (CH₂CH₂CCH₃), 145.7 (CH₂CCH₃), 199.3 (CO).

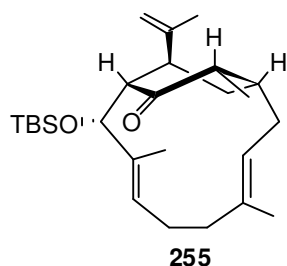
MS (ESI): *m/z* (%) = 591/592 (100/36).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (w), 2929 (m), 2856 (w), 1678 (m), 1444 (w), 1365 (w), 1454 (m), 1166 (w), 1088 (m), 1063 (m), 1029 (s), 1005 (s), 979 (s), 875 (m), 835 (s), 775 (s), 667 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.26), 227 (3.96).

HRMS (microESI) ber. für C₃₀H₅₃O₆SiPNa [M+Na]⁺: 591.3241, gef. 591.3227.

(1*S*,3*E*,7*E*,9*R*,10*S*,12*S*,14*S*)-9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4,8,12-trimethyl-14-(prop-1-en-2-yl)bicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11-on (255)



Unter Ar-Atmosphäre wurde Samarium (1.79 g, 11.9 mmol, 5.50 Äq.) in entgastem, trockenen THF (108 mL) gerührt und Diiodethan (3.04 g, 10.8 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben. Nach 3.0 h wurde die blauen Sml₂-Lösung auf 5-10 °C gekühlt und Phosphat **259** (1.23 g, 2.16 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (252 mL) langsam über 1.5 h zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei RT wurde 1 M HCl zugegeben und viermal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Na₂S₂O₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/DCM (6:1)] wurde Bicyklus **255** (507 mg, 1.22 mmol, 56% d. Th.) als farbloses, zähes Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.67$.

$[\alpha]_D^{25} +234$ (c 1.17, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.02$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.04 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.88 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.06 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, COCHCH_3), 1.54 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.55-1.63 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 1.60 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.83 (s, 3H, CH_2CCH_3), 1.91-2.15 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$, CHCHCHCH_2), 2.27-2.37 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.51-2.59 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.64 (brs, 1H, CHCHCHCH_2), 2.70-2.78 (m, 1H, COCHCH_3), 2.90 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 4.63-4.67 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 4.86-4.87 (m, 1H, CH_2CCH_3), 4.93 (m, 1H, CH_2CCH_3), 5.13-5.17 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 5.25 (d, $^3J = 3.3$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.1$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -5.1 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 10.9 (COCHCH_3), 12.8 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 15.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 18.2 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 22.2 (CH_2CCH_3), 25.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 25.9 [3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 29.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 29.2 (CHCHCHCH_2), 37.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 39.4 (CHCHCHCH_2), 39.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 43.9 (CH_3CHCO), 60.0 (CHCHCHCH_2), 73.9 (CHCHCHCH_2), 109.5 (CH_2CCH_3), 122.8 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 128.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 136.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 136.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 149.3 (CH_2CCH_3), 214.3 (CO).

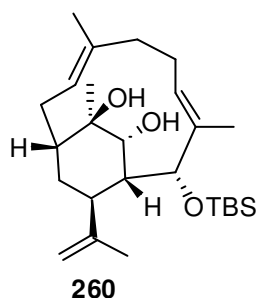
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 (4) [M^+], 359 (8), 269 (2), 198 (100), 141 (96), 73 (23).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (m), 2928 (m), 2856 (m), 1705 (m), 1442 (w), 1375 (w), 1252 (m), 1079 (m), 1056 (s), 1036 (s), 896 (s), 834 (s), 813 (m), 774 (s), 671 (w), 589 (w), 558 (w).

UV (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 203 (4.03).

HREIMS ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Si}$ [M^+]: 416.3105, gef. 416.3107.

(1*R*,2*R*,3*E*,7*E*,10*S*,11*R*,12*R*,13*S*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3,7,11-trimethyl-13-(prop-1-en-2-yl)bicyclo[8.2.2]tetradeca-3,7-dien-11,12-diol (260)



Bizyklus **255** (48 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (10.0 mL) gelöst und auf -25°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde bei -25°C LiAlH_4 (4 M in Et_2O , 0.15 mL, 0.6 mmol, 5.00 Äq.) gegeben. Nach Aufwärmen auf -20°C wurde 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde vorsichtig Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (5:1)]

wurde Diol **260** (35 mg, 0.81 mmol, 68% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.54$.

$[\alpha]_D^{22} +0.5$ (c 2.42, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.03$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.02 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.85 [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.38 (s, 3H, CH_3COH), 1.59-1.60 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, CH_3COH), 1.64 (ddd, $^3J = 3.2$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, $^2J = 14.2$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 1.74 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.79 (s, 3H, CH_2CCH_3), 1.89-1.91 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.02 (ddd, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 11.0$ Hz, $^2J = 14.2$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 2.16-2.21 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.33 (d, $^3J = 11.6$ Hz, 1H, CHOH), 2.25-2.34 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.44 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^2J = 14.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.56 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 2.91-2.95 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 3.50 (dd, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 11.6$ Hz, 1H, CHOH), 4.58 s, 1H, CHCHCHCH_2), 4.73 (s, 1H, CH_2CCH_3), 4.79 (s, 1H, CH_2CCH_3), 5.52 (dd, $^3J = 5.5$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 5.60 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.0$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.9 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 15.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 16.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 18.2 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 20.0 (CH_2CCH_3), 25.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 25.8 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 26.4 (CH_3COH), 28.5 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 30.3 (CHCHCHCH_2), 36.7 (CHCHCHCH_2), 40.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 41.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 44.7 (CHCHCHCH_2), 74.4 (CH_3COH), 74.5 (CHOH), 78.6 (CHCHCHCH_2), 109.8 (CH_2CCH_3), 126.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 128.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 135.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 141.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 151.6 (CH_2CCH_3).

MS (microESI): m/z (%) = 457/458 (100/32) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

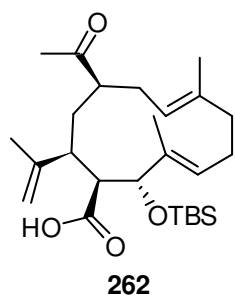
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3515$ (w), 3471 (w), 2953 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1726 (w), 1639 (w), 1446 (m), 1364 (m), 1251 (m), 1082 (s), 1048 (s), 1007 (w), 934 (w), 905 (w), 864 (s), 835 (s), 774 (s), 667 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 (3.87).

HRMS (microESI) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 457.3108, gef. 457.3110.

(1*S*,2*R*,3*E*,7*E*,10*R*,12*S*)-10-Acetyl-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3,7-dimethyl-12-(prop-1-en-2-yl)cyclododeca-3,7-dien-carbonsäure (262)

Weg 1: Bicyklus **255** (57 mg, 0.14 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (10.0 mL) gelöst und auf -25 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde bei -25 °C LiAlH_4 (4 M in Et_2O , 0.18 mL, 0.7 mmol, 5.00 Äq.) gegeben. Nach Aufwärmen auf -20 °C wurde 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde vorsichtig Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen



wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (7:1)] wurde Hydroperoxid **261** (41 mg, 0.092 mmol, 66% d. Th.) und Diol **260** (5 mg, 0.012 mmol, 8% d. Th.) als farblose Öle erhalten. Das Hydroperoxid **261** wurde ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt: Zu einer Lösung von Hydroperoxid **261** (41 mg, 0.091 mmol, 1.00 Äq.) in CCl_4 (10 mL) wurde konz. HCl (12 M, ca. 75 μL) gegeben und 24 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (7:1)→(5:1)] wurde Säure **262** (3 mg, 0.007 mmol, 8% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten. Zusätzlich konnte noch das leicht zersetzliche Endoperoxid **263** (28 mg, 0.062 mmol, 45% d. Th.) als farbloses Öl isoliert werden.

Weg 2: Zu einer Lösung von Diol **260** (68 mg, 0.156 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (10.0 mL) wurde H_5IO_6 (39 mg, 0.17 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und bei RT 20 h gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt **267** wurde in *tert*-BuOH (8.0 mL) gelöst und 2-Methyl-2-Buten (85%, 1.5 mL, 14.2 mmol, 91.0 Äq.) zugegeben. Dazu wurde eine Lösung von NaClO_2 (128 mg, 1.41 mmol, 9.00 Äq.) und NaH_2PO_4 (188 mg; 1.57 mmol, 10.0 Äq.) in Wasser (2.0 mL) langsam getropft und 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von wässrigem Phosphatpuffer (pH 7) wurde dreimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA (5:1)] wurde Säure **262** (21 mg, 0.047 mmol, 30% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.27$.

$[\alpha]_D^{22} -10.8$ (c 0.24, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.05$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.02 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.81 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.50 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.56 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.64-1.67 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 1.77 (s, 3H, CH_2CCH_3), 1.82-1.85 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 1.99-2.06 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, CHCHCHCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.08-2.13 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.17 (s, 3H, COCH_3), 2.20-2.27 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.39-2.46 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.61-2.64 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.76 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 4.37 (d, $^3J = 10.4$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 4.68 (s, 1H, CH_2CCH_3), 4.84 (d, $^3J = 10.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 4.94 (s, 1H, CH_2CCH_3), 5.15-5.17 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.4$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 9.5 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 14.8 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 18.0 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 21.9 (CH_2CCH_3), 23.2 (CHCHCHCH_2), 24.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 24.7 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 25.7 [3C , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 28.7 (COCH_3), 38.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 41.2 (CHCHCHCH_2), 47.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 53.7 (CHCHCHCH_2), 79.2 (CHCHCHCH_2), 112.6 (CH_2CCH_3), 121.5 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 131.1 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 133.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 135.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 144.2 (CH_2CCH_3), 177.8 (COOH), 211.6 (CO).

MS (microESI): m/z (%) = 471/472 (100/31) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

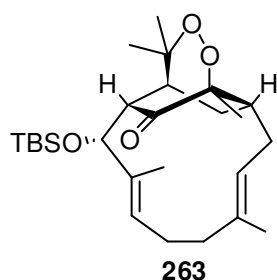
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2954$ (m), 2928 (m), 2925 (m), 2855 (m), 1704 (s), 1443 (w), 1379 (w), 1360 (w), 1293 (w), 1252 (w), 1214 (w), 1051 (s), 1006 (w), 896 (m), 835 (s), 777 (s), 667 (w), 612 (w), 550 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (3.94).

HRMS (microESI) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 471.2901, gef. 471.2912.

Schmelzpunkt: 225-230 $^\circ\text{C}$.

Daten von Endoperoxid **263**:



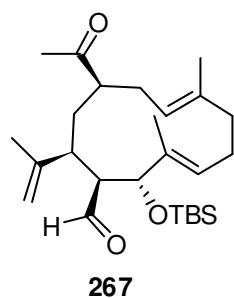
DC [Kieselgel, PE/EA: (20:1)]: $R_f = 0.40$.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.03$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.05 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.89 [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.23 (s, 3H, COCCH_3), 1.25 [s, 3H, $\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$], 1.47 [s, 3H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$], 1.50 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.53 - 1.59 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 1.54 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.75 - 1.83 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 1.94 - 2.01 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.10 - 2.13 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.26 - 2.33 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, CHCHCHCH_2), 2.36 - 2.42 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 2.98 - 3.00 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 4.62 - 4.66 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 5.04 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 5.20 - 5.24 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.3$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -5.1 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 12.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 15.3 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 17.4 (COCCH_3), 18.1 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 23.0 (CHCHCHCH_2), 25.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 25.8 [3C , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 28.2 [$\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$], 28.4 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 29.0 [$\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$], 36.0 (CHCHCHCH_2), 39.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 41.9 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 57.7 (CHCHCHCH_2), 73.8 (CHCHCHCH_2), 76.2 [$\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$], 80.7 (COCCH_3), 121.7 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 128.5 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 135.7 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 136.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 212.2 (CO).

HRMS (microESI) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 471.2901, gef. 471.2901.

Daten von Aldehyd **267**:



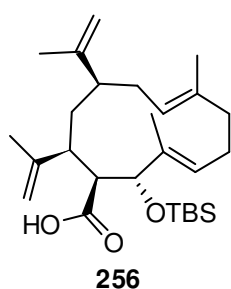
DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.60$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.01 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.79 [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.51 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.56 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCCH}_3$), 1.72-1.88 (m, 3H, CHCHCHCH_2 , CHCHCHCH_2), 1.76 (s, 3H, CH_2CCH_3), 2.04-2.08 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.13-2.28 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.17 (s, 3H, COCH_3), 2.41-2.44 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 2.60-2.63 (m, 1H, CHCHCHCH_2), 2.65-2.69 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 4.57 (d, $^3J = 10.2$ Hz, 1H, CHCHCHCH_2), 4.60 (s, 1H, CH_2CCH_3), 4.78 (d, $^3J = 10.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 4.96 (s, 1H, CH_2CCH_3), 5.17-5.19 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 9.77 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.2$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -4.5 [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 9.8 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 14.9 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 18.0 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 22.5 (CH_2CCH_3), 23.1 (CHCHCHCH_2), 24.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 24.9 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 25.6 [3C , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 28.7 (COCH_3), 38.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 41.8 (CHCHCHCH_2), 47.0 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 58.1 (CHCHCHCH_2), 77.6 (CHCHCHCH_2), 112.9 (CH_2CCH_3), 120.8 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}$), 130.8 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 133.2 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$), 136.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$), 143.8 (CH_2CCH_3), 205.0 (CHO), 211.5 (CO).

HRMS (microESI) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 455.2952, gef. 455.2945.

(1*S*,2*R*,3*E*,7*E*,10*R*,12*S*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3,7-dimethyl-10,12-di(prop-1-en-2-yl)cyclododeca-3,7-dienecarbonsäure (256**)**



Zu einer Suspension von Methyltriphenylphosphoniumbromid (164 mg, 0.46 mmol, 10.0 Äq.) in THF (3.0 mL) wurde bei 0 °C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.29 mL, 0.46 mmol, 10.0 Äq.) gegeben und 1.0 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Keton **262** (21 mg, 0.046 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.0 mL) zur orange-farbenen Lösung zugegeben und 16 h bei RT gerührt. Dann wurde 1 M HCl zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert. Nach

Trocknen über MgSO_4 und Filtrieren wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA (20:1)] gereinigt. **256** (12 mg, 0.027 mmol, 58% d. Th.) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (5:1)]: $R_f = 0.60$.

$[\alpha]_D^{21} +44.0$ (c 0.73, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.05$ [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], -0.00 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.80 [s,

9H, SiC(CH₃)₃], 1.47-1.49 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.52 (s, 3H, CH₂CH₂CCH₃), 1.56 (s, 3H, CH₂CH₂CHCCH₃), 1.74 (s, 3H, CHCCHCHCHCCH₃), 1.75 (s, 3H, CH₂CH₂CCHCH₂CHCCH₃), 1.79-1.84 (m, 1H, CHCHCHCH₂), 1.89 (td, ³J = 3.0 Hz, ³J = 12.9 Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 2.00-2.12 (m, 4H, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCH₃, CH₂CH₂CCHCH₂), 2.14-2.16 (m, 1H, CHCHCHCH₂CH), 2.19-2.23 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.39-2.46 (m, 1H, CH₂CH₂CCH₃), 2.72 (dd, ³J = 3.1 Hz, ³J = 10.4 Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.38 (d, ³J = 10.4 Hz, 1H, CHCHCHCH₂), 4.67 (s, 1H, CHCHCHCCH₂), 4.80 (s, 1H, CH₂CH₂CCHCH₂CHCCH₂), 4.84 (s, 1H, CH₂CH₂CCHCH₂CHCCH₂), 4.89-4.90 (m, 2H, CH₂CH₂CCH, CHCHCHCCH₂), 5.14 (dd, ³J = 1.4 Hz, ³J = 11.7 Hz, 1H, CHCH₂CH₂C).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = -5.5 [Si(CH₃)], -4.6 [Si(CH₃)], 9.6 (CH₃CCHCH₂CH₂), 15.1 (CH₂CH₂CCH₃), 18.0 [SiC(CH₃)₃], 21.5 (CHCCHCHCHCCH₃), 23.1 (CH₂CH₂CCHCH₂CHCCH₃), 24.4 (CH₂CH₂CCH₃), 25.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 25.9 (CHCHCHCH₂), 26.2 (CH₂CH₂CCHCH₂), 39.0 (CH₂CH₂CCH₃), 39.2 (CHCHCHCH₂CH), 42.0 (CHCHCHCH₂), 54.5 (CHCHCHCH₂), 79.5 (CHCHCHCH₂), 109.6 (CH₂CH₂CCHCH₂CHCCH₂), 112.6 (CHCHCHCCH₂), 122.3 (CH₂CH₂CCH), 131.1 (CH₃CCHCH₂CH₂), 133.2 (CH₃CCHCH₂CH₂), 134.5 (CH₂CH₂CCH₃), 144.8 (CHCHCHCCH₂), 148.9 (CH₂CH₂CCHCH₂CHCCH₂), 179.3 (COOH).

MS (microESI): *m/z* (%) = 469/470 (100/25) [M+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2926 (m), 2855 (m), 1703 (s), 1442 (w), 1250 (w), 1215 (w), 1050 (s), 1005 (w), 889 (m), 861 (s), 835 (s), 801 (w), 775 (s), 667 (w), 614 (w).

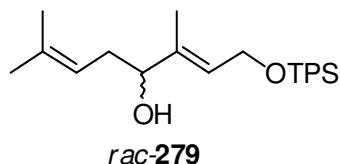
UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.00).

HRMS (microESI) ber. für C₂₇H₄₆O₃SiNa [M+Na]⁺: 469.3108, gef. 469.3108.

Schmelzpunkt: 173-175 °C.

7 Arbeitsvorschriften zu Kapitel III.6

rac-(2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-ol (**279**)



Unter Ar-Atmosphäre wurden Aldehyd **278** (2.00 g, 5.92 mmol, 1.00 Äq.) und Prenylstannan **128/277** (8.49 g, 23.7 mmol, 4.00 Äq.) in DCM (40 mL) gelöst. Anschließend wurde auf -78 °C gekühlt und BCl₃ (1 M in Heptan, 6.49 mL, 6.49 mmol, 1.10 Äq.) in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 8 min gerührt, dann ges. NaHCO₃-Lösung (60 mL) zugegeben und auf RT erwärmt. Dann wurde dreimal mit DCM extrahiert, die kombinierten organischen Phasen je einmal mit wässriger KF-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelbliches Öl erhalten, welches säulenchromatographisch an Kieselgel [PE → PE/EA: (20:1) → (10:1)] gereinigt wurde. *rac*-**279** (1.71 g, 4.19 mmol, 71% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten. Zusätzlich wurde noch mit Zinnresten verunreinigtes S_N¹-Produkt **280** erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: *R_f* = 0.23.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.45 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3H, OCH₂CHCCH₃), 1.64 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.72 [d, ⁴*J* = 1.0 Hz, 3H, (CH₃)₂C], 2.15-2.25 (m, 2H, CH₂CHOH), 4.27 (d, ³*J* = 6.1 Hz, 2H, OCH₂CH), 3.96 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, CHOH), 5.06-5.13 [m, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.60-5.64 (m, 1H, OCH₂CH), 7.35-7.45 (m, 6H, *o*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.67-7.70 (m, 4H, *m*-Ph-*H*).

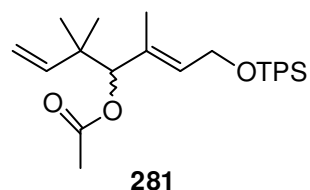
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.0 (CH₃CCHCH₂O), 18.0 [(CH₃)₂C], 19.2 [SiC(CH₃)₃], 25.9 [(CH₃)₂C], 26.8 [3C, SiC(CH₃)₃], 34.0 (CH₂CHOH), 60.8 (CH₂O), 76.6 (CHOH), 119.9 [(CH₃)₂CCH], 125.5 (CHCH₂O), 127.6 (4C, *o*-Ph-C), 129.5 (2C, *p*-Ph-C), 133.9 (2C, Ph-C_q), 134.8 [(CH₃)₂C], 135.6 (4C, *m*-Ph-C), 138.1 (OCH₂CHCCH₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 408 (1) [M⁺], 333 (3), 267 (7), 201 (6), 200 (17), 199 (100), 181 (11), 135 (18), 77 (18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3387 (br), 3071 (w), 3050 (w), 2960 (w), 2930 (w), 2892 (w), 2857 (w), 1462 (w), 1428 (m), 1377 (w), 1110 (s), 1049 (m), 1027 (m), 1006 (m), 997 (m), 822 (m), 786 (m), 738 (m), 699 (s), 688 (s), 612 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 205 (4.34).

HREIMS ber. für C₂₆H₃₄OSi [M-H₂O]⁺: 390.2379, gef. 390.2392.

***rac*-(2*E*)-7-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3,3,5-trimethylhepta-1,5-dien-4-ylacetat (281)**

Das mit Zinnresten verunreinigte S_N1 -Produkt **280** (500 mg) wurde in DCM (10 mL) gelöst, DMAP (15 mg, 0.123 mmol), Ac_2O (1.15 mL, 12.3 mmol) und NEt_3 (856 μ L, 6.15 mmol) zugegeben und 4 d bei RT gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M HCl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA: (15:1)] wurde **281** (140 mg, 0.31 mmol) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.70$.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.01$ [s, 3H, $CH_2CHC(CH_3)_2$], 1.02 [s, 3H, $CH_2CHC(CH_3)_2$], 1.04 [s, 9H, $SiC(CH_3)_3$], 1.43 (s, 3H, OCH_2CHCCH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3CO), 4.25 (d, $^3J = 5.9$ Hz, 2H, OCH_2CH), 4.89 (s, 1H, CHO), 4.95 [dd, $^3J = 6.3$ Hz, $^2J = 1.3$ Hz, 1H, $CH_2CHC(CH_3)_2$], 5.00 [s, 1H, $CH_2CHC(CH_3)_2$], 5.59-5.63 (m, 1H, OCH_2CH), 5.84-5.93 [m, 1H, $CH_2CHC(CH_3)_2$], 7.35-7.42 (m, 6H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.66-7.69 (m, 4H, *o*-Ph-*H*).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.4$ (OCH_2CHCCH_3), 19.1 [$SiC(CH_3)_3$], 21.1 (CH_3CO), 23.2 [$CH_2CHC(CH_3)_2$], 24.2 [$CH_2CHC(CH_3)_2$], 26.8 [3C, $SiC(CH_3)_3$], 40.8 ($CH_2CHC(CH_3)_2$), 60.8 (OCH_2CH), 83.7 (CHO), 112.2 [$CH_2CHC(CH_3)_2$], 127.6 (4C, *m*-Ph-C), 129.3 (OCH_2CH), 129.5 (2C, *p*-Ph-C), 133.0 (OCH_2CHCCH_3), 133.9 (2C, Ph- C_q), 135.5 (4C, *o*-Ph-C), 144.6 [$CH_2CHC(CH_3)_2$], 170.1 (CH_3COO).

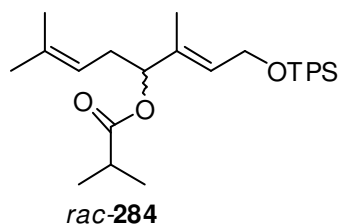
MS (ESI): m/z (%): 468/469 (100/25) [$M+NH_4$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3072$ (w), 3050 (w), 2961 (m), 2932 (m), 2892 (w), 2858 (m), 1740 (s), 1471 (w), 1428 (m), 1367 (m), 1235 (s), 1109 (s), 1061 (m), 1023 (s), 978 (m), 915 (m), 822 (m), 791 (w), 740 (m), 701 (s), 611 (s), 545 (w).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (3.81), 218 (3.55).

HRESIMS ber. für $C_{28}H_{42}O_3NSi$ [$M+NH_4$] $^+$: 468.2934, gef. 468.2924.

***rac*-(2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl isobutyrat (*rac*-284)**



rac-279 (100 mg, 0.24 mmol, 1.00 Äq.) wurde in trockenem DCM (6.0 mL) gelöst und mit DMAP (6 mg, 0.049 mmol, 0.20 Äq.), trockenem NEt₃ (0.33 mL, 2.40 mmol, 10.0 Äq.) und Isobuttersäureanhydrid (**282**) (0.40 mL, 2.40 mmol, 10.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit

DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M HCl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA: (30:1)] gereinigt. *rac*-284 (74 mg, 0.16 mmol, 65% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.55$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04$ [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.15 [d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, (CH₃)₂CHCOO], 1.47 (s, 3H, CH₃CCHCH₂O), 1.62 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.68 [s, 3H, (CH₃)₂C], 2.19-2.39 (m, 2H, CH₂CHO), 2.52 [sept, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, (CH₃)₂CHCOO], 4.24 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, OCH₂CH), 5.01-5.06 (m, 1H, CHO), 5.06-5.11 [m, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.62-5.66 (m, 1H, OCH₂CH), 7.34-7.45 (m, 6H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.67-7.69 (m, 4H, *o*-Ph-*H*).

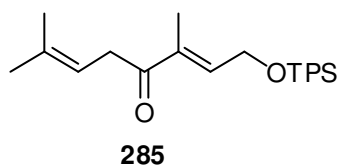
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.7$ (CH₃CCHCH₂O), 17.9 [(CH₃)₂C], 19.0 [2C, (CH₃)₂CHCOO], 19.1 [SiC(CH₃)₃], 25.7 [(CH₃)₂C], 26.8 [3C, SiC(CH₃)₃], 31.7 (CH₂CHO), 34.2 [(CH₃)₂CHCOO], 60.7 (OCH₂CH), 77.5 (CHO), 119.2 [(CH₃)₂CCH], 126.8 (OCH₂CH), 127.6 (4C, *m*-Ph-C), 129.5 (2C, *p*-Ph-C), 133.9 (2C, PhC_q), 134.0 [(CH₃)₂C], 134.5 (OCH₂CHC), 135.6 (4C, *o*-Ph-C), 176.2 (COO).

MS (ESI): m/z (%): 496/497 (90/31) [M+NH₄]⁺, 391 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (w), 3050 (w), 2965 (m), 2931 (m), 2858 (m), 1733 (s), 1471 (m), 1428 (m), 1386 (m), 1256 (w), 1189 (m), 1055 (m), 1111 (s), 1066 (s), 1007 (m), 883 (m), 739 (m), 701 (s), 690 (m), 613 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.40), 217 (4.28).

HRESIMS ber. für C₃₀H₄₆O₃NSi [M+NH₄]⁺: 496.3247, gef. 496.3248.

(2E,6E)-1-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-on (285)

IBX (823 mg, 2.94 mmol, 1.50 Äq.) wurde in DMSO (5.0 mL) gelöst. Nach 15 min wurde Alkohol *rac*-**279** (800 mg, 1.96 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und bei RT für 15 h gerührt. Anschließend wurde Wasser zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und PE nachgewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit PE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **285** (696 mg, 1.71 mmol, 87% d. Th.) als gelbliches Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (15:1)]: $R_f = 0.39$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.08$ [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.56 (m, 3H, COCCCH_3), 1.66 [m, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.75 [m, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 3.34 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CHO), 4.44 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 2H, OCH_2CH), 5.27-5.31 [m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}$], 6.68-6.70 (m, 1H, OCH_2CH), 7.37-7.47 (m, 6H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.67-7.69 (m, 4H, *o*-Ph-*H*).

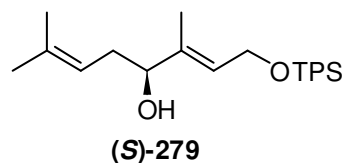
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.5$ ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2$), 18.1 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 19.1 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 25.8 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 26.8 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 37.3 (CH_2CO), 61.7 (OCH_2CH), 117.1 [$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}$], 127.8 (4C, *m*-Ph-C), 129.8 (2C, *p*-Ph-C), 133.2 (2C, Ph- C_q), 134.7 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 135.5 (4C, *o*-Ph-C), 135.6 (CH_3CCO), 141.7 (OCH_2CH), 200.0 (CO).

MS (FAB): m/z (%): 407 (14) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 405 (16), 349 (16), 291 (13), 239 (12), 199 (74), 135 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (w), 3071 (w), 3050 (w), 2959 (w), 2930 (w), 2892 (w), 2857 (w), 1674 (m), 1472 (w), 1463 (w), 1428 (m), 1377 (w), 1361 (w), 1332 (w), 1106 (s), 1055 (s), 1007 (w), 998 (w), 822 (m), 766 (w), 738 (m), 700 (s), 612 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.46), 218 (4.33), 240 (3.89).

HRFABMS ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 407.2406, gef. 407.2370.

(4S,2E,6E)-1-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-ol [(S)-279]

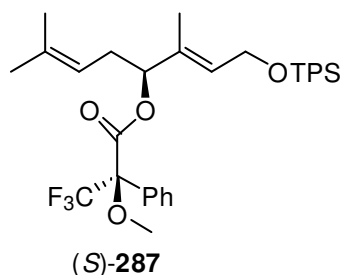
Unter Ar-Atmosphäre wurde (–)-DIP-Cl (**286**) (546 mg, 1.70 mmol, 2.00 Äq.) auf -20°C gekühlt. Dann wurde Keton **285** (350 mg, 0.86 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in THF (4.0 mL) zugegeben. Nach 4.0 h wurde das Kältebad entfernt und die Lösung bei RT für 5 d gerührt. Anschließend wurde Diethanolamin (0.18 mL, 1.87 mmol, 2.17 Äq.) und Et_2O (3.0 mL) zugegeben und für 2 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Et_2O nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel [PE/EA: (10:1)] ergab (*S*)-**279** (100 mg, 0.25 mmol, 29% d. Th.) als farbloses Öl.

$[\alpha]_D^{25} -9.8$ (*c* 0.25, CHCl₃).

Analytik siehe *rac*-**279**.

(2*R*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropansäure-[(4*S*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-butyl diphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl]ester [(*S*)-287**]**



Unter Ar-Atmosphäre wurde (*S*)-**279** (40 mg, 0.098 mmol, 1.00 Äq.) in 1 mL trockenem Pyridin (1.0 mL) gelöst. Dazu wurde (*S*)-MTPA-Cl (25 µL, 0.12 mmol, 1.20 Äq.) gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wurde 3-Dimethylamino-1-propylamin (24 µL) zugegeben und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und anschließend dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA: (15:1)] wurde (*S*)-**287** (50 mg, 0.08 mmol, 82% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: *R_f* = 0.50.

$[\alpha]_D^{25} +22.1$ (*c* 0.22, CHCl₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.35 (s, 3H, CH₃CCHCH₂O), 1.61 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.71 [s, 3H, (CH₃)₂C], 2.26-2.31 (m, 1H, CH₂CHO), 2.45-2.50 (m, 1H, CH₂CHO), 3.55 (s, 3H, COCH₃), 4.22-4.24 (m, 2H, OCH₂CH), 5.07 [t, ³*J* = 6.9 Hz, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.34 (dd, ³*J* = 5.9 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, CH₂CHO), 5.73 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 1H, OCH₂CH), 7.35-7.44 (m, 9H, *p*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*, *p*-SiPh-*H*, *m*-SiPh-*H*), 7.51 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, *o*-Ph-*H*), 7.68 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 4H, *o*-SiPh-*H*).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 12.0 (CH₃CCHCH₂), 17.9 [(CH₃)₂C], 19.1 [SiC(CH₃)₃], 25.8 [(CH₃)₂C], 26.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 31.5 (CH₂CHO), 55.4 (CH₃O), 60.5 (OCH₂CH), 81.4 (CHO), 84.5 (CCF₃), 118.8 [(CH₃)₂CCH], 123.4 (q, ²*J* = 289 Hz, CF₃), 127.3 (2C, *o*-Ph-C), 127.6 (4C, *m*-SiPh-C), 128.2 (2C, *m*-Ph-C), 129.1 (CHCH₂O), 129.4 (*p*-Ph-C), 129.6 (*p*-SiPh-C), 129.6 (*p*-SiPh-C), 132.5 (Ph-C_q), 133.1 (CH₃CCHCH₂O), 133.7 (SiPh-C_q), 133.7 (SiPh-C_q), 135.0 [(CH₃)₂C], 135.5 (4C, *o*-SiPh-C), 165.7 (COO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 624 (0.02) [M⁺], 416 (5), 415 (16), 213 (41), 199 (59), 189

(38), 154 (45), 135 (100).

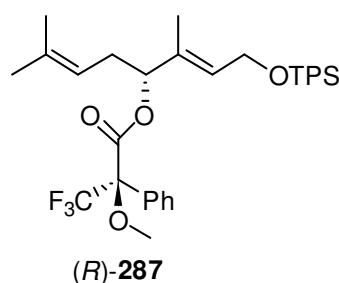
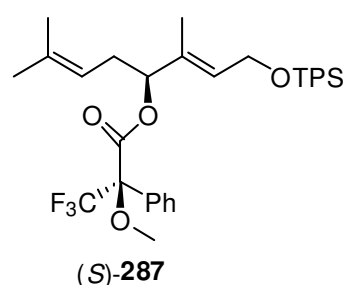
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2931 (m), 2857 (m), 1746 (s), 1472 (w), 1451 (w), 1428 (m), 1270 (m), 1248 (m), 1168 (s), 1110 (s), 1079 (w), 1016 (s), 992 (m), 823 (m), 739 (m), 719 (m), 701 (s), 613 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.69).

HREIMS ber. für C₃₆H₄₃O₄F₃Si [M⁺]: 624.2883, gef. 624.2886.

(2*R*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropansäure-[(4*S*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-butyl diphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl]ester [(*S*)-287]

(2*R*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropansäure-[(4*R*,2*E*,6*E*)-1-(*tert*-butyl diphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl]ester [(*R*)-287]



Unter Ar-Atmosphäre wurde *rac*-**279** (40 mg, 0.098 mmol, 1.00 Äq.) in 1 mL trockenem Pyridin (1.0 mL) gelöst. Dazu wurde (*S*)-MTPA-Cl (25 μ L, 0.12 mmol, 1.20 Äq.) gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wurde 3-Dimethylamino-1-propylamin (24 μ L) zugegeben und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und anschließend dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA: (15:1)] wurde ein Gemisch aus (*S*)-**287** und (*R*)-**287** (60 mg, 0.096 mmol, 98% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

Diastereomer (*R*)-**287**:

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.49 (s, 3H, CH₃CCHCH₂O), 1.55 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.64 [s, 3H, (CH₃)₂C], 2.23-2.27 (m, 1H, CH₂CHO), 2.38-2.42 (m, 1H, CH₂CHO), 3.53 (s, 3H, COCH₃), 4.25-4.27 (m, 2H, OCH₂CH), 4.94 [t, ³*J* = 7.2 Hz, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.38 (dd, ³*J* = 6.4 Hz, ³*J* = 7.6 Hz, 1H, CH₂CHO), 5.79 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 1H, OCH₂CH), 7.35-7.44 (m, 9H, *p*-Ph-*H*, *m*-Ph-*H*, *p*-SiPh-*H*, *m*-SiPh-*H*), 7.50 (d, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, *o*-Ph-*H*), 7.68 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 4H, *o*-SiPh-*H*).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 12.3 (CH₃CCHCH₂), 17.8 [(CH₃)₂C], 19.1 [SiC(CH₃)₃], 25.7 [(CH₃)₂C], 26.7 [3C, SiC(CH₃)₃], 31.4 (CH₂CHO), 55.3 (CH₃O), 60.5 (OCH₂CH), 81.2 (CHO), 84.6 (CCF₃), 118.4 [(CH₃)₂CCH], 123.4 (q, ²*J* = 289 Hz,

CF₃), 127.4 (2C, *o*-Ph-C), 127.7 (4C, *m*-SiPh-C), 128.3 (2C, *m*-Ph-C), 129.3 (CHCH₂O), 129.4 (*p*-Ph-C), 129.6 (2C, *p*-SiPh-C), 132.5 (Ph-C_q), 133.3 (CH₃CCHCH₂O), 133.7 (2C, SiPh-C_q), 134.9 [(CH₃)₂C], 135.5 (4C, *o*-SiPh-C), 165.8 (COO).

Mischung beider Diastereomeren:

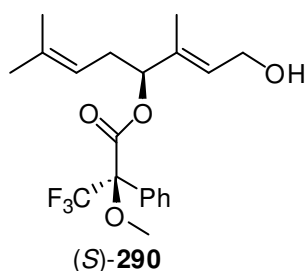
DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: *R_f* = 0.50.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 624 (0.03) [M⁺], 415 (5), 333 (13), 213 (20), 199 (100), 189 (43), 155 (25), 135 (38), 105 (28), 93 (23), 69 (18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2931 (w), 2857 (w), 1746 (m), 1451 (w), 1428 (w), 1384 (w), 1270 (m), 1250 (m), 1168 (s), 1110 (s), 1079 (m), 1046 (m), 1015 (s), 992 (m), 962 (m), 918 (m), 823 (m), 786 (w), 765 (w), 738 (m), 700 (s), 613 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.60).

(2*R*)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure-[(4*S*,2*E*,6*E*)-1-hydroxy-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl]ester [(*S*)-290]



(*S*)-**287** (30 mg, 0.048 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (1.0 mL) gelöst. Anschließend wurde TBAF · 3 H₂O (1 M in THF, 76 μ L, 0.076 mmol, 1.60 Äq.) zugegeben und die Lösung 40 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulen-chromatographisch an Kieselgel [CHCl₃/MeOH: (40:1)] gereinigt. (*S*)-**290** (16 mg, 0.041 mmol, 86% d. Th.) wurde

als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, CHCl₃/MeOH: (40:1)]: *R_f* = 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.22-1.26 (m, 1H, OH), 1.56 (s, 3H, CH₃CCHCH₂OH), 1.60 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.70 [s, 3H, (CH₃)₂C], 2.27-2.36 (m, 1H, CH₂CHO), 2.44-2.54 (m, 1H, CH₂CHO), 3.55 (s, 3H, COCH₃), 4.16 (d, ³*J* = 6.2 Hz, 2H, HOCH₂CH), 5.06 [t, ³*J* = 6.2 Hz, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.32 (dd, ³*J* = 5.5 Hz, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, CHOCO), 5.63 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 1H, HOCH₂CH), 7.36-7.39 (m, 3H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.49-7.52 (m, 2H, *o*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.2 (CH₃CCHCH₂OH), 17.9 [(CH₃)₂C], 25.8 [(CH₃)₂C], 31.6 (CH₂CHO), 55.2 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, CH₃O), 59.0 (HOCH₂CH), 81.2 (CHO), 84.5 (m, CCF₃), 118.7 [(CH₃)₂CCH], 123.4 (q, ¹*J* = 288 Hz, CF₃), 127.4 (2C, *o*-Ph-C), 128.0 (CHCH₂OH), 128.3 (2C, *m*-Ph-C), 129.5 (*p*-Ph-C), 132.4 (Ph-C_q), 135.2 [(CH₃)₂C], 135.3 (CH₃CCHCH₂OH), 165.8 (COO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 386 (0.3) [M^+], 189 (100), 152 (17), 69 (8).

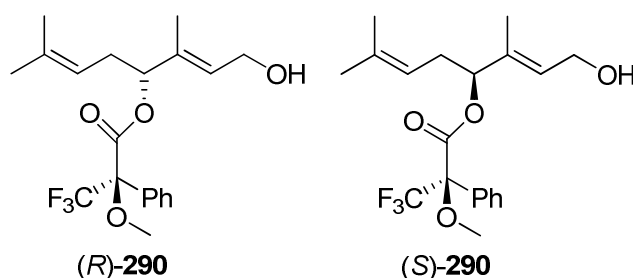
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3350 (br), 2976 (w), 2920 (w), 2857 (w), 1746 (s), 1451 (m), 1385 (w), 1332 (w), 1271 (s), 1249 (s), 1167 (s), 1122 (s), 1108 (s), 1082 (m), 1016 (s), 992 (s), 963 (m), 842 (m), 765 (m), 719 (s), 697 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 203 (4.23).

HREIMS ber. für $C_{20}H_{25}O_4F_3$ [M^+]: 386.1705, gef. 386.1701.

(2R)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure-[(4R,2E,6E)-1-hydroxy-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl]ester [(R)-290]

(2R)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure-[(4S,2E,6E)-1-hydroxy-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-yl]ester [(S)-290]



Das Gemisch aus (*S*)-**287** und (*R*)-**287** (53 mg, 0.085 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (2.0 mL) gelöst. Anschließend wurde TBAF · 3 H₂O (1 M in THF, 230 µL, 0.23 mmol, 2.70 Äq.) zugegeben und die Lösung 1.0 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel [CHCl₃/MeOH: (40:1)] gereinigt. Es wurde ein Gemisch aus (*S*)-**290** und (*R*)-**290** (23 mg, 0.060 mmol, 70% d. Th.) als farbloses Öl erhalten.

Diastereomer (*R*)-**290**:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (br, 1H, OH), 1.54 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.63 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.68 (s, 3H, CH₃CCHCH₂OH), 2.24-2.54 (m, 2H, CH₂CHO), 3.51 (s, 3H, COCH₃), 4.20 (d, ³ J = 6.4 Hz, 2H, HOCH₂CH), 4.94 [t, ³ J = 6.9 Hz, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.39-5.32 (m, 1H, CHOCO), 5.73 (t, ³ J = 6.4 Hz, 1H, HOCH₂CH), 7.36-7.39 (m, 3H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.49-7.52 (m, 2H, *o*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.3 (CH₃CCHCH₂OH), 17.8 [(CH₃)₂C], 25.7 [(CH₃)₂C], 31.5 (CH₂CHO), 55.3 (CH₃O), 58.9 (HOCH₂CH), 81.1 (CHO), 84.4 (m, CCF₃), 118.2 [(CH₃)₂CCH], 123.4 (q, ¹ J = 288 Hz, CF₃), 127.5 (2C, *o*-Ph-C), 128.3 (2C, *m*-Ph-C), 128.4 (CHCH₂OH), 129.5 (*p*-Ph-C), 132.4 (Ph-C_q), 135.1 (CH₃CCHCH₂OH), 135.2 [(CH₃)₂C], 165.8 (COO).

Mischung beider Diastereomeren:

DC [Kieselgel, CHCl₃/MeOH: (40:1)]: $R_f = 0.41$.

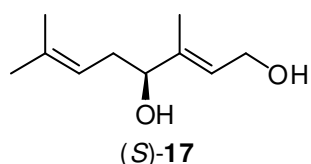
MS (ESI): m/z (%): 404/405 (58/10) [M+NH₄]⁺, 305 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3353$ (br), 2976 (w), 2929 (w), 2856 (w), 1744 (s), 1451 (m), 1385 (w), 1330 (w), 1270 (s), 1249 (s), 1166 (s), 1121 (s), 1108 (s), 1081 (m), 1013 (s), 991 (s), 962 (m), 842 (m), 765 (m), 718 (s), 697 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (4.17).

HRESIMS ber. für C₂₀H₂₉O₄F₃N [M+NH₄]⁺: 404.2049, gef. 404.2031.

(4*S*,2*E*,6*E*)-3,7-Dimethyl-octa-2,6-dien-1,4-diol (Rosiridol) [(*S*)-17]



(*S*)-**279** (75 mg, 0.18 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (1.0 mL) gelöst. Anschließend wurde TBAF · 3 H₂O (1 M in THF, 0.31 mL, 0.31 mmol, 1.60 Äq.) zugegeben und die Lösung 3.0 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel [CHCl₃/MeOH: (20:1)] gereinigt. Rosiridol [(*S*)-**17**] (10 mg, 0.06 mmol, 32% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, CHCl₃/MeOH: (20:1)]: $R_f = 0.19$.

$[\alpha]_D^{25} -7.2$ (c 0.36, Aceton).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.64$ [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.67 (m, 3H, CH₃CCHCH₂OH), 1.73 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.94 (br, 1H, OH), 2.24-2.29 (m, 2H, CH₂CHOH), 4.01 (t, ³ $J = 6.5$ Hz, 1H, CHOH), 4.21 (d, ³ $J = 6.6$ Hz, 2H, CH₂OH), 5.08-5.14 [m, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.63-5.68 (m, 1H, CHCH₂OH).

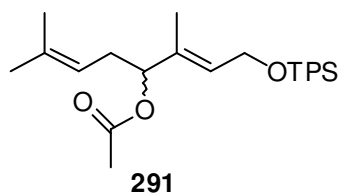
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.2$ (CH₃CCHCH₂OH), 18.0 [(CH₃)₂C], 25.9 [(CH₃)₂C], 34.1 (CH₂CHOH), 59.1 (CH₂OH), 76.4 (CHOH), 119.7 [(CH₃)₂CCH], 124.5 (CHCH₂OH), 135.0 [(CH₃)₂C], 140.2 (CCHCH₂OH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 152 (2) [M-H₂O]⁺, 101 (25), 83 (56), 70 (100), 55 (71), 41 (30).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3319$ (br), 2968 (w), 2915 (m), 2876 (m), 2860 (m), 1671 (w), 1441 (m), 1378 (m), 1315 (w), 1096 (w), 1045 (m), 994 (s), 881 (w), 833 (w), 569 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (3.97).

HRMS (GC-MS, EI, 70 eV) ber. für C₁₀H₁₆O [M-H₂O]⁺: 152.1201, gef. 152.1215.

***rac*-(2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-ylacetat (291)**

Alkohol *rac*-**279** (400 mg, 0.98 mmol, 1.00 Äq.) wurde in trockenem DCM (10 mL) gelöst und mit DMAP (12 mg, 0.098 mmol, 0.10 Äq.), trockenem NEt₃ (0.68 mL, 4.90 mmol, 5.00 Äq.) und Ac₂O (0.92 mL, 9.80 mmol, 10.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M HCl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA: (15:1)] gereinigt. **291** (350 mg, 0.78 mmol, 80% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (10:1)]: $R_f = 0.57$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04$ [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.44 (d, $^4J = 0.7$ Hz, 3H, CH₃CCHCH₂O), 1.61 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.68 [d, $^4J = 0.8$ Hz, 3H, (CH₃)₂C], 2.03 (s, 3H, CH₃CO), 2.19-2.39 (m, 2H, CH₂CHO), 4.24 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, OCH₂CH), 4.99-5.05 [m, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.09 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, CHO), 5.62-5.66 (m, 1H, OCH₂CH), 7.26-7.45 (m, 6H, *m*-Ph-H, *p*-Ph-H), 7.66-7.69 (m, 4H, *o*-Ph-H).

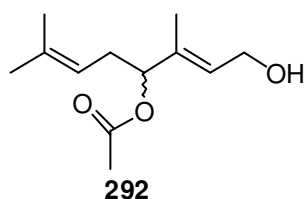
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.6$ (CH₃CCHCH₂O), 17.9 [(CH₃)₂C], 19.1 [SiC(CH₃)₃], 21.2 (CH₃COO), 25.7 [(CH₃)₂C], 26.8 [3C, SiC(CH₃)₃], 31.6 (CH₂CHO), 60.7 (OCH₂CH), 78.2 (CHO), 119.0 [(CH₃)₂CCH], 127.3 (OCH₂CH), 127.6 (4C, *m*-Ph-C), 129.5 (2C, *p*-Ph-C), 133.8 (2C, PhC_q), 134.2 [(CH₃)₂C], 134.2 (OCH₂CHC), 135.6 (4C, *o*-Ph-C), 170.2 (COO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 393 (2) [M-*t*Bu]⁺, 358 (4), 241 (100), 199 (66), 135 (52).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3072$ (w), 3050 (w), 2960 (w), 2931 (w), 2893 (w), 2857 (w), 1736 (m), 1472 (w), 1428 (m), 1369 (m), 1235 (s), 1110 (s), 1066 (m), 1045 (m), 1018 (m), 938 (w), 822 (m), 779 (w), 739 (m), 700 (s), 690 (s), 612 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.42), 216 (4.29).

HREIMS ber. für C₂₄H₂₉O₃Si [M-*t*Bu]⁺: 393.1886, gef. 393.1899.

***rac*-(2*E*,6*E*)-1-Hydroxy-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-ylacetat (**292**)**

Zu einer Lösung von **291** (230 mg, 0.51 mmol, 1.00 Äq.) in THF (2.0 mL) wurde TBAF · 3 H₂O (1 M in THF, 0.77 mL, 0.77 mmol, 1.50 Äq.) gegeben für 45 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel [CHCl₃:MeOH (40:1)] gereinigt. **292** (90 mg, 0.42 mmol, 83% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, CHCl₃/MeOH: (40:1)]: *R_f* = 0. 21.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (br, 1H, OH), 1.61 [s, 3H, (CH₃)₂C], 1.66 (s, 3H, CH₃CCHCH₂OH), 1.68 [s, 3H, (CH₃)₂C], 2.04 (s, 3H, CH₃CO), 2.39-2.56 (m, 2H, CH₂CHO), 4.18-4.19 (m, 2H, CH₂OH), 5.00-5.02 [m, 1H, (CH₃)₂CCH], 5.10 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 1H, CHO), 5.63 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, CHCH₂OH).

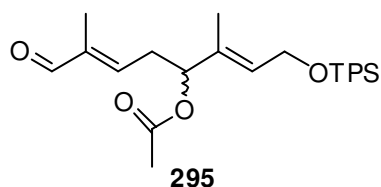
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 12.6 (CH₃CCHCH₂OH), 17.9 [(CH₃)₂C], 21.2 (CH₃COO), 25.7 [(CH₃)₂C], 31.6 (CH₂CHOH), 59.0 (HOCH₂CH), 78.2 (CHO), 118.8 [(CH₃)₂CCH], 126.4 (HOCH₂CH), 134.4 [(CH₃)₂C], 136.4 (CCHCH₂OH), 170.3 (COO).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 212 (0.3) [M⁺], 199 (30), 42 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$: 3412 (br), 2974 (w), 2918 (w), 2860 (w), 1736 (s), 1673 (w), 1440 (m), 1370 (m), 1235 (s), 1111 (w), 1095 (w), 1016 (s), 842 (w), 605 (w).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (3.95).

HREIMS ber. für C₁₂H₂₀O₃ [M⁺]: 212.1412, gef. 212.1429.

***rac*-(2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3,7-dimethyl-8-oxoocta-2,6-dien-4-ylacetat (**295**)**

SeO₂ (18 mg, 0.16 mmol, 0.06 Äq.) und Salicylsäure (44 mg, 0.32 mmol, 0.12 Äq.) wurden in DCM (3.0 mL) gerührt. Bei 0 °C wurde *tert*-BuOOH (3 M in DCM, 3.57 mL, 10.7 mmol, 4.00 Äq.) in einer Portion zugegeben und anschließend **291** (1.21 g, 2.68 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in DCM (3.5 mL) zugegeben. Die Lösung wurde bei RT für 2 d gerührt, dann wurde bei 0 °C auf eine 0.1 M FeSO₄-Lösung (759 mg, 5.00 mmol, 1.87 Äq.) gegossen und für 30 min bei 0 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen je einmal mit 1 M NaOH und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach

säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [PE/EA: (10:1) \rightarrow (5:1) \rightarrow (3:1)] wurden Aldehyd **295** (320 mg, 0.69 mmol, 26% d. Th.), sowie Alkohol **296** (351 mg, 0.75 mmol, 28% d. Th.) als farblose Öle erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: $R_f = 0.57$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 1.76 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{CHO}$), 2.05 (s, 3H, CH_3COO), 2.58-2.73 (m, 2H, CH_2CHO), 4.25-4.26 (m, 2H, OCH_2CH), 5.27 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, CH_2CHO), 5.68 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, OCH_2CH), 6.36-6.39 (m, 1H, CHCCHO), 7.37-7.44 (m, 6H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.66-7.67 (m, 4H, *o*-Ph-*H*), 9.37 (s, 1H, *HCO*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.4$ (CH_3CCOH), 12.6 ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 19.1 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 21.1 (CH_3COO), 26.8 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 32.3 (CH_2CHO), 60.5 (OCH_2CH), 76.4 (*CHO*), 127.6 (4C, *m*-Ph-*C*), 128.1 (OCH_2CH), 129.6 (2C, *p*-Ph-*C*), 133.2 (OCH_2CHC), 133.6 (PhC_q), 133.6 (PhC_q), 135.5 (4C, *o*-Ph-*C*), 141.1 (*CCHO*), 148.3 (CHCCHO), 170.0 (CH_3COO), 194.8 (*COH*).

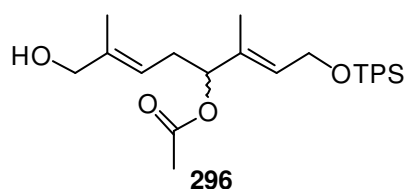
MS (EI, 70 eV): m/z (%): 407 (2) [*M-tBu*] $^+$, 365 (6), 347 (8), 267 (11), 241 (89), 199 (100), 181 (15), 43 (22).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (w), 2957 (w), 2931 (w), 2893 (w), 2857 (w), 2711 (w), 1739 (m), 1689 (s), 1648 (w), 1471 (w), 1428 (m), 1370 (m), 1232 (s), 1110 (s), 1045 (m), 1021 (m), 823 (w), 786 (w), 741 (m), 704 (s), 612 (m).

UV (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.49), 216 (4.35).

HREIMS ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Si}$ [*M-tBu*] $^+$: 407.1679, gef. 407.1662.

***rac*-(2*E*,6*E*)-1-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-8-hydroxy-3,7-dimethylocta-2,6-dien-4-ylacetat (**296**)**



DC [Kieselgel, PE/EA: (3:1)]: $R_f = 0.20$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ [s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.29 (br, 1H, *OH*), 1.44 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 1.68 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OH}$), 2.04 (s, 3H, CH_3COO), 2.28-2.32 (m, 1H, CH_2CHO), 2.37-2.42 (m, 1H, CH_2CHO), 4.00 (s, 2H, CH_2OH), 4.24 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, OCH_2CH), 5.13 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, CHCH_2CHO), 5.31-5.34 (m, 1H, CHCCH_2OH), 5.64 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, OCH_2CH), 7.37-7.44 (m, 6H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.66-7.68 (m, 4H, *o*-Ph-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.6$ ($\text{CH}_3\text{CCHCH}_2\text{O}$), 13.9 ($\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OH}$), 19.1 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 21.2 (CH_3COO), 26.8 [3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 31.1 (CHCH_2CHO), 60.6

(CHCH₂O), 68.7 (CH₂OH), 77.7 (CHCH₂CHO), 120.6 (CHCCH₂OH), 127.4 (CHCH₂O), 127.6 (4C, *m*-Ph-C), 129.6 (2C, *p*-Ph-C), 133.7 (PhC_q), 133.8 (PhC_q), 133.9 (CCHCH₂O), 135.6 (4C, *o*-Ph-C), 137.5 (CCH₂OH), 170.2 (CH₃COO).

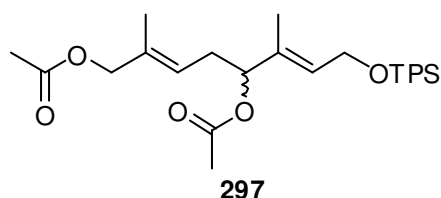
MS (ESI): *m/z* (%): 484/485 (96/31) [M+NH₄]⁺, 407 (100) [M-OAc]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 3050 (w), 2957 (w), 2932 (w), 2891 (w), 2858 (w), 1722 (m), 1470 (w), 1428 (w), 1373 (w), 1235 (m), 1110 (s), 1043 (m), 939 (w), 850 (w), 821 (m), 741 (m), 702 (s), 607 (s).

UV (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 (4.44), 216 (4.27).

HRESIMS ber. für C₂₈H₄₂O₄NSi [M+NH₄]⁺: 484.2883, gef. 484.2869.

***rac*-(2*E*,6*E*)-8-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-2,6-dimethylocta-2,6-diene-1,5-diyl diacetat (**297**)**



296 (150 mg, 0.32 mmol, 1.00 Äq.) wurde in trockenem DCM (5.0 mL) gelöst und mit DMAP (4 mg, 0.032 mmol, 0.10 Äq.), trockenem NEt₃ (0.20 mL, 1.60 mmol, 5.00 Äq.) und Ac₂O (0.30 mL, 3.20 mmol, 10.0 Äq.) versetzt. Die

Reaktionsmischung wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M HCl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel [PE/EA: (9:1)] gereinigt. **297** (100 mg, 0.20 mmol, 61% d. Th.) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC [Kieselgel, PE/EA: (9:1)]: *R_f* = 0.17.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 [s, 9H, SiC(CH₃)₃], 1.44 (s, 3H, CH₃CCHCH₂O), 1.66 (s, 3H, CH₃CCH₂O), 2.03 (s, 3H, CH₃COO), 2.05 (s, 3H, CH₃COO), 2.28-2.32 (m, 1H, CH₂CHO), 2.38-2.43 (m, 1H, CH₂CHO), 4.23-4.25 (m, 2H, OCH₂CH), 4.43 (s, 2H, CCH₂O), 5.13 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 1H, CHCH₂CHO), 5.36 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 1H, CHCCH₂O), 5.64 (t, ³*J* = 5.9 Hz, 1H, OCH₂CH), 7.36-7.43 (m, 6H, *m*-Ph-*H*, *p*-Ph-*H*), 7.66-7.67 (m, 4H, *o*-Ph-*H*).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 12.6 (CH₃CCHCH₂O), 14.2 (CH₃CCH₂O), 19.1 [SiC(CH₃)₃], 20.9 (CH₃COO), 21.2 (CH₃COO), 26.8 [3C, SiC(CH₃)₃], 31.1 (CHCH₂CHO), 60.7 (CHCH₂O), 69.8 (CCH₂O), 77.4 (CHCH₂CHO), 124.0 (CHCCH₂O), 127.5 (CHCH₂O), 127.6 (4C, *m*-Ph-C), 129.6 (2C, *p*-Ph-C), 132.8 (CCH₂O), 133.8 (2C, PhC_q), 133.9 (CCHCH₂O), 135.6 (4C, *o*-Ph-C), 170.1 (CH₃COO), 170.8 (CH₃COO).

MS (ESI): m/z (%): 531/532 (100/35) $[M+Na]^+$.

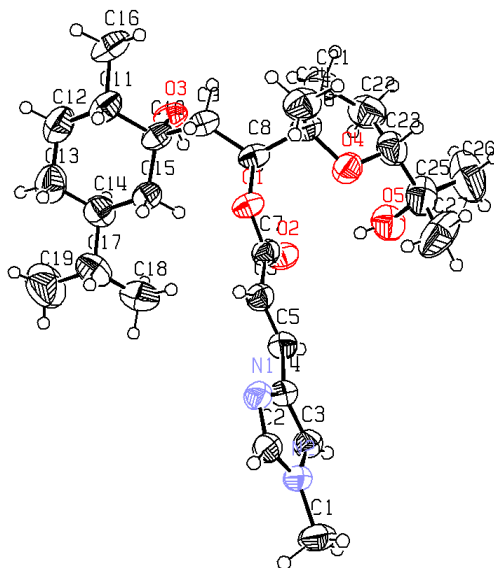
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 3050 (w), 2957 (w), 2933 (w), 2891 (w), 2858 (w), 1738 (s), 1723 (s), 1471 (w), 1428 (w), 1373 (m), 1233 (s), 1111 (s), 1043 (m), 850 (m), 822 (m), 742 (m), 703 (s), 608 (m).

UV (MeOH): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 204 (4.41), 216 (4.29).

HRESIMS ber. für $C_{30}H_{40}O_5NaSi$ $[M+Na]^+$: 531.2543, gef. 531.2555.

V. Kristallographischer Anhang

1 Kristallstrukturdaten von 117



Strukturname: jn532; Summenformel: $C_{27}H_{44}N_2O_5$; $M_r = 476.65$; Temperatur 200 K; Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Kristallsystem: Hexagonal; Raumgruppe: P61; $a = 16.3513(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 16.3513(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $c = 19.1389(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$; Volumen $4431.51(12) \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.072 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.073 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1560$; Kristallabmessungen: $0.03 \times 0.09 \times 0.16 \text{ mm}^3$; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 3.3 bis 21.5° ; gemessene Indizes: $-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$; 6714 gemessene Reflexe; 3100 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.016]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0328$, $wR2 = 0.0865$; GOF für F^2 : 1.104; Restelektronendichte max/min: 0.10 und $-0.10 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$.

Tabelle 6: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
O1	0.89835(11)	0.43283(11)	0.04811(8)	0.0496(6)
O2	0.97949(12)	0.51677(13)	0.14331(8)	0.0536(6)
O3	1.14541(11)	0.49327(13)	-0.05176(9)	0.0559(6)
O4	0.90471(13)	0.59676(13)	0.03438(9)	0.0626(7)
O5	1.02180(16)	0.71714(19)	0.14452(11)	0.0773(9)
N1	0.66174(14)	0.24254(13)	0.23963(10)	0.0513(7)
N2	0.63701(16)	0.25735(14)	0.35126(11)	0.0539(8)
C1	0.5865(2)	0.2353(2)	0.41834(15)	0.0784(11)
C2	0.6041(2)	0.20505(17)	0.29264(15)	0.0557(9)
C3	0.72160(18)	0.33400(18)	0.33482(13)	0.0535(9)
C4	0.73713(18)	0.32489(17)	0.26537(12)	0.0487(9)
C5	0.81724(17)	0.38774(17)	0.22339(13)	0.0495(9)
C6	0.82904(17)	0.37786(17)	0.15563(13)	0.0475(9)

C7	0.90996(18)	0.45011(18)	0.11762(12)	0.0477(9)
C8	0.96733(16)	0.50011(17)	-0.00081(12)	0.0496(8)
C9	0.97975(17)	0.44260(19)	-0.05785(13)	0.0532(8)
C10	1.05265(16)	0.41157(18)	-0.04423(13)	0.0511(8)
C11	1.04227(19)	0.3394(2)	-0.10063(14)	0.0630(10)
C12	1.1035(2)	0.2966(3)	-0.08379(18)	0.0830(12)
C13	1.0852(2)	0.2527(3)	-0.01162(18)	0.0856(14)
C14	1.1036(2)	0.3259(2)	0.04472(15)	0.0652(10)
C15	1.04127(17)	0.36875(18)	0.02895(13)	0.0507(8)
C16	1.0611(2)	0.3791(2)	-0.17437(15)	0.0791(11)
C17	1.0880(2)	0.2861(2)	0.11850(17)	0.0755(11)
C18	1.1097(3)	0.3587(3)	0.17479(18)	0.0984(16)
C19	1.1431(4)	0.2358(3)	0.1340(3)	0.134(3)
C20	0.93018(19)	0.56367(19)	-0.02691(13)	0.0586(10)
C21	1.0089(2)	0.6527(2)	-0.06290(17)	0.0763(11)
C22	1.0365(3)	0.7303(2)	-0.00853(17)	0.0852(12)
C23	0.9470(2)	0.6975(2)	0.03188(16)	0.0720(12)
C24	0.8428(2)	0.5108(2)	-0.07295(15)	0.0734(11)
C25	0.9559(3)	0.7341(2)	0.10616(17)	0.0839(16)
C26	0.9998(4)	0.8415(3)	0.1051(2)	0.139(2)
C27	0.8620(3)	0.6856(3)	0.14239(19)	0.118(2)

Tabelle 7: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
O1-C7	1.354(3)	C1-H1C	0.9796
O1-C8	1.455(3)	C2-H2	0.9493
O2-C7	1.218(3)	C3-H3	0.9501
O3-C10	1.442(3)	C5-H5	0.9508
O4-C20	1.438(3)	C6-H6	0.9495
O4-C23	1.433(3)	C8-H8	0.9993
O5-C25	1.441(5)	C9-H9A	0.9908
O3-H83	0.98(3)	C9-H9B	0.9901
O5-H85	0.85(4)	C11-H11	0.9999
N1-C2	1.310(4)	C12-H12A	0.9911
N1-C4	1.384(3)	C12-H12B	0.9895
N2-C2	1.349(3)	C13-H13A	0.9904
N2-C1	1.471(4)	C13-H13B	0.9894
N2-C3	1.360(4)	C14-H14	1.0002
C3-C4	1.375(3)	C15-H15A	0.9893
C4-C5	1.439(4)	C15-H15B	0.9897
C5-C6	1.333(4)	C16-H16A	0.9793
C6-C7	1.453(4)	C16-H16B	0.9804
C8-C20	1.526(4)	C16-H16C	0.9810
C8-C9	1.519(4)	C17-H17	0.9993
C9-C10	1.533(4)	C18-H18A	0.9806
C10-C15	1.535(4)	C18-H18B	0.9793
C10-C11	1.545(4)	C18-H18C	0.9804
C11-C16	1.519(4)	C19-H19A	0.9796
C11-C12	1.515(5)	C19-H19B	0.9804

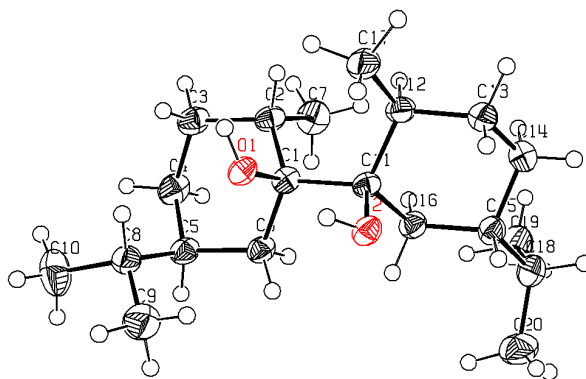
C12-C13	1.516(5)	C19-H19C	0.9807
C13-C14	1.525(5)	C21-H21A	0.9906
C14-C15	1.528(5)	C21-H21B	0.9900
C14-C17	1.522(4)	C22-H22A	0.9912
C17-C19	1.522(7)	C22-H22B	0.9898
C17-C18	1.508(5)	C23-H23	0.9992
C20-C24	1.526(4)	C24-H24A	0.9798
C20-C21	1.542(4)	C24-H24B	0.9808
C21-C22	1.524(4)	C24-H24C	0.9798
C22-C23	1.498(6)	C26-H26A	0.9802
C23-C25	1.521(4)	C26-H26B	0.9812
C25-C27	1.500(7)	C26-H26C	0.9803
C25-C26	1.529(5)	C27-H27A	0.9798
C1-H1A	0.9803	C27-H27B	0.9794
C1-H1B	0.9806	C27-H27C	0.9802

Tabelle 8: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C7-O1-C8	119.98(19)	C12-C11-C16	110.8(3)
C20-O4-C23	109.9(2)	C10-C11-C16	113.7(2)
C10-O3-H83	108.0(18)	C10-C11-C12	111.0(3)
C25-O5-H85	108(3)	C11-C12-C13	113.1(3)
C2-N1-C4	105.2(2)	C12-C13-C14	111.0(3)
C1-N2-C3	128.0(2)	C13-C14-C17	113.3(3)
C2-N2-C3	106.9(2)	C13-C14-C15	107.8(3)
C1-N2-C2	125.0(2)	C15-C14-C17	111.8(3)
N1-C2-N2	112.5(2)	C10-C15-C14	115.6(2)
N2-C3-C4	106.4(2)	C14-C17-C19	113.2(3)
N1-C4-C3	109.1(2)	C14-C17-C18	113.8(3)
C3-C4-C5	127.9(2)	C18-C17-C19	108.4(3)
N1-C4-C5	123.1(2)	O4-C20-C21	105.7(2)
C4-C5-C6	126.3(2)	O4-C20-C8	106.1(2)
C5-C6-C7	121.1(2)	C8-C20-C24	112.4(2)
O1-C7-O2	123.7(2)	C21-C20-C24	112.3(2)
O1-C7-C6	110.3(2)	O4-C20-C24	108.6(3)
O2-C7-C6	126.0(2)	C8-C20-C21	111.1(3)
O1-C8-C9	106.70(19)	C20-C21-C22	103.9(3)
C9-C8-C20	114.1(2)	C21-C22-C23	103.0(3)
O1-C8-C20	107.7(2)	O4-C23-C25	108.5(2)
C8-C9-C10	116.7(2)	O4-C23-C22	104.6(3)
O3-C10-C9	107.9(2)	C22-C23-C25	117.2(3)
C9-C10-C11	109.1(2)	O5-C25-C26	105.1(4)
O3-C10-C11	107.5(2)	O5-C25-C27	109.2(3)
O3-C10-C15	110.2(2)	C23-C25-C27	110.7(3)
C11-C10-C15	110.3(2)	C26-C25-C27	112.5(4)
C9-C10-C15	111.7(2)	C23-C25-C26	109.7(3)
O5-C25-C23	109.5(3)	C13-C12-H12A	108.87
N2-C1-H1A	109.43	C13-C12-H12B	108.92
N2-C1-H1B	109.45	H12A-C12-H12B	107.73

N2-C1-H1C	109.47	C12-C13-H13A	109.49
H1A-C1-H1B	109.46	C12-C13-H13B	109.47
H1A-C1-H1C	109.58	C14-C13-H13A	109.37
H1B-C1-H1C	109.43	C14-C13-H13B	109.39
N1-C2-H2	123.78	H13A-C13-H13B	108.10
N2-C2-H2	123.76	C13-C14-H14	107.97
N2-C3-H3	126.76	C15-C14-H14	107.89
C4-C3-H3	126.88	C17-C14-H14	107.91
C4-C5-H5	116.85	C10-C15-H15A	108.39
C6-C5-H5	116.86	C10-C15-H15B	108.41
C5-C6-H6	119.43	C14-C15-H15A	108.31
C7-C6-H6	119.47	C14-C15-H15B	108.31
O1-C8-H8	109.41	H15A-C15-H15B	107.49
C9-C8-H8	109.43	C11-C16-H16A	109.50
C20-C8-H8	109.43	C11-C16-H16B	109.43
C8-C9-H9A	108.16	C11-C16-H16C	109.41
C8-C9-H9B	108.15	H16A-C16-H16B	109.59
C10-C9-H9A	108.09	H16A-C16-H16C	109.41
C10-C9-H9B	108.13	H16B-C16-H16C	109.48
H9A-C9-H9B	107.25	C14-C17-H17	107.06
C10-C11-H11	107.08	C18-C17-H17	106.98
C12-C11-H11	106.92	C19-C17-H17	107.00
C16-C11-H11	106.98	C17-C18-H18A	109.41
C11-C12-H12A	109.05	C17-C18-H18B	109.51
C11-C12-H12B	108.99	C17-C18-H18C	109.46
H18A-C18-H18B	109.51	C22-C23-H23	108.68
H18A-C18-H18C	109.44	C25-C23-H23	108.75
H18B-C18-H18C	109.49	C20-C24-H24A	109.50
C17-C19-H19A	109.51	C20-C24-H24B	109.47
C17-C19-H19B	109.52	C20-C24-H24C	109.44
C17-C19-H19C	109.48	H24A-C24-H24B	109.50
H19A-C19-H19B	109.43	H24A-C24-H24C	109.45
H19A-C19-H19C	109.51	H24B-C24-H24C	109.48
H19B-C19-H19C	109.38	C25-C26-H26A	109.47
C20-C21-H21A	110.98	C25-C26-H26B	109.48
C20-C21-H21B	110.93	C25-C26-H26C	109.58
C22-C21-H21A	111.02	H26A-C26-H26B	109.41
C22-C21-H21B	110.90	H26A-C26-H26C	109.44
H21A-C21-H21B	109.01	H26B-C26-H26C	109.45
C21-C22-H22A	111.12	C25-C27-H27A	109.41
C21-C22-H22B	111.19	C25-C27-H27B	109.42
C23-C22-H22A	111.16	C25-C27-H27C	109.45
C23-C22-H22B	111.19	H27A-C27-H27B	109.49
H22A-C22-H22B	109.11	H27A-C27-H27C	109.48
O4-C23-H23	108.77	H27B-C27-H27C	109.58

2 Kristallstrukturdaten von 127



Strukturname: kn086; Summenformel: $C_{20}H_{38}O_2$; $M_r = 310.52$; Temperatur 200 K; Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe: P21212; $a = 9.9631(3) \text{ (2) \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 18.5030(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $c = 10.4179(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $1920.51(10) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.074 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.066 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 696$; Kristallabmessungen: $0.05 \times 0.08 \times 0.19 \text{ mm}^3$; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 3.8 bis 26.0° ; gemessene Indizes: $-12 \leq h \leq 12$, $-22 \leq k \leq 22$, $-12 \leq l \leq 12$; 3746 gemessene Reflexe; 3146 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.000]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0364$, $wR2 = 0.0877$; GOF für F^2 : 1.042; Restelektronendichte max/min: 0.12 und $-0.14 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Tabelle 9: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
O1	0.27494(11)	0.20531(5)	0.53437(10)	0.0280(3)
O2	0.49520(10)	0.25506(5)	0.44905(10)	0.0292(3)
C1	0.32778(14)	0.16032(7)	0.43249(14)	0.0262(4)
C2	0.20857(15)	0.12793(8)	0.35593(15)	0.0299(4)
C3	0.12284(16)	0.08071(8)	0.44614(17)	0.0346(5)
C4	0.20414(17)	0.02047(8)	0.50991(17)	0.0383(5)
C5	0.32081(15)	0.05059(8)	0.58918(16)	0.0317(5)
C6	0.40559(15)	0.09991(8)	0.50135(15)	0.0293(5)
C7	0.24586(19)	0.08428(10)	0.23575(17)	0.0425(5)
C8	0.27690(16)	0.08301(9)	0.71860(15)	0.0346(5)
C9	0.3918(2)	0.11930(14)	0.7894(2)	0.0533(7)
C10	0.2153(3)	0.02527(12)	0.8049(2)	0.0595(7)
C11	0.42461(14)	0.21214(8)	0.35427(13)	0.0256(4)
C12	0.34885(14)	0.26418(8)	0.26195(15)	0.0298(4)
C13	0.44815(16)	0.30979(9)	0.18363(16)	0.0342(5)
C14	0.54937(17)	0.26438(9)	0.10932(15)	0.0369(5)
C15	0.63016(15)	0.21806(8)	0.20231(14)	0.0294(5)
C16	0.53514(15)	0.17103(8)	0.28183(15)	0.0292(5)
C17	0.24922(17)	0.31575(9)	0.32608(19)	0.0399(5)
C18	0.74100(16)	0.17398(9)	0.13467(15)	0.0357(5)

C19	0.6895(2)	0.10935(11)	0.0585(2)	0.0505(7)
C20	0.8495(2)	0.14952(13)	0.2283(2)	0.0525(7)

Tabelle 10: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
O1-C1	1.4480(17)	C6-H61	1.013(16)
O2-C11	1.4492(17)	C6-H62	0.962(15)
O1-H82	0.85(2)	C7-H71	0.984(19)
O2-H81	0.86(2)	C7-H72	1.018(19)
C1-C6	1.538(2)	C7-H73	1.01(2)
C1-C11	1.586(2)	C8-H8	1.018(15)
C1-C2	1.551(2)	C9-H91	1.02(2)
C2-C3	1.541(2)	C9-H92	0.99(2)
C2-C7	1.536(2)	C9-H93	1.01(2)
C3-C4	1.530(2)	C10-H101	1.02(2)
C4-C5	1.531(2)	C10-H102	0.99(2)
C5-C6	1.544(2)	C10-H103	1.01(3)
C5-C8	1.539(2)	C12-H12	1.038(17)
C8-C10	1.525(3)	C13-H131	1.017(17)
C8-C9	1.518(3)	C13-H132	1.021(17)
C11-C12	1.556(2)	C14-H141	1.042(17)
C11-C16	1.536(2)	C14-H142	0.973(18)
C12-C13	1.535(2)	C15-H15	1.008(15)
C12-C17	1.530(2)	C16-H161	1.009(16)
C13-C14	1.524(2)	C16-H162	0.997(16)
C14-C15	1.523(2)	C17-H171	1.01(2)
C15-C16	1.530(2)	C17-H172	0.99(2)
C15-C18	1.543(2)	C17-H173	1.017(19)
C18-C20	1.525(3)	C18-H18	1.036(17)
C18-C19	1.524(3)	C19-H191	1.03(2)
C2-H2	0.999(15)	C19-H192	1.03(2)
C3-H31	1.005(18)	C20-H202	1.02(2)
C3-H32	0.999(16)	C19-H193	0.99(2)
C4-H41	1.019(16)	C20-H203	1.01(2)
C4-H42	1.002(18)	C20-H201	0.99(2)
C5-H5	1.020(17)		

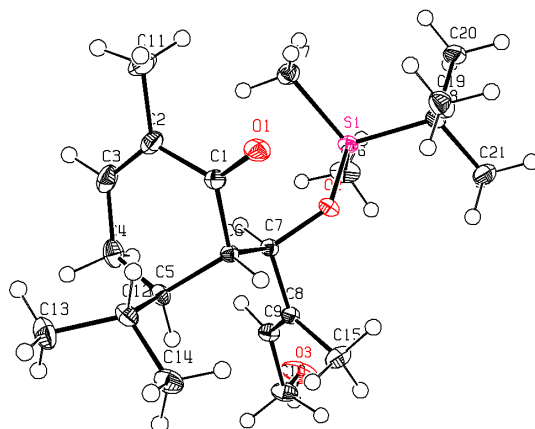
Tabelle 11: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1-O1-H82	114.3(14)	C13-C12-C17	107.89(13)
C11-O2-H81	103.5(13)	C12-C13-C14	113.16(13)
O1-C1-C6	105.02(11)	C13-C14-C15	109.68(13)
O1-C1-C2	108.70(11)	C16-C15-C18	112.93(12)
C2-C1-C11	115.80(12)	C14-C15-C16	109.72(12)
O1-C1-C11	104.49(10)	C14-C15-C18	112.65(12)
C2-C1-C6	110.18(11)	C11-C16-C15	115.34(12)
C6-C1-C11	111.87(11)	C19-C18-C20	109.81(16)
C3-C2-C7	109.45(13)	C15-C18-C19	114.30(14)

C1-C2-C3	109.26(12)	C15-C18-C20	111.85(14)
C1-C2-C7	115.93(13)	C1-C2-H2	108.0(9)
C2-C3-C4	112.61(13)	C3-C2-H2	105.9(9)
C3-C4-C5	111.78(12)	C7-C2-H2	107.8(9)
C6-C5-C8	116.38(13)	C2-C3-H31	109.1(10)
C4-C5-C6	108.11(13)	C2-C3-H32	108.4(9)
C4-C5-C8	113.49(13)	C4-C3-H31	109.8(10)
C1-C6-C5	115.49(12)	C4-C3-H32	110.1(9)
C5-C8-C10	110.96(14)	H31-C3-H32	106.7(14)
C9-C8-C10	109.07(16)	C3-C4-H41	109.4(9)
C5-C8-C9	112.56(14)	C3-C4-H42	108.6(11)
O2-C11-C16	104.96(11)	C5-C4-H41	109.3(10)
O2-C11-C1	106.05(10)	C5-C4-H42	112.6(10)
O2-C11-C12	108.51(11)	H41-C4-H42	104.8(14)
C12-C11-C16	110.51(11)	C4-C5-H5	107.4(9)
C1-C11-C16	112.90(12)	C6-C5-H5	105.3(9)
C1-C11-C12	113.37(11)	C8-C5-H5	105.4(8)
C11-C12-C17	115.50(13)	C1-C6-H61	108.6(8)
C11-C12-C13	110.86(12)	C1-C6-H62	107.9(9)
C5-C6-H61	111.2(8)	C12-C13-H132	105.5(9)
C5-C6-H62	106.5(9)	C14-C13-H131	107.4(10)
H61-C6-H62	106.7(13)	C14-C13-H132	111.3(10)
C2-C7-H71	112.8(11)	H131-C13-H132	109.3(13)
C2-C7-H72	112.0(11)	C13-C14-H141	110.7(10)
C2-C7-H73	108.0(11)	C13-C14-H142	109.7(11)
H71-C7-H72	109.5(16)	C15-C14-H141	109.8(9)
H71-C7-H73	109.0(16)	C15-C14-H142	110.1(11)
H72-C7-H73	105.2(16)	H141-C14-H142	106.9(14)
C5-C8-H8	110.4(8)	C14-C15-H15	106.8(8)
C9-C8-H8	105.4(9)	C16-C15-H15	108.0(8)
C10-C8-H8	108.2(9)	C18-C15-H15	106.5(8)
C8-C9-H91	115.9(12)	C11-C16-H161	108.2(10)
C8-C9-H92	113.6(12)	C11-C16-H162	106.6(9)
C8-C9-H93	110.6(12)	C15-C16-H161	107.8(10)
H91-C9-H92	105.1(18)	C15-C16-H162	109.8(9)
H91-C9-H93	105.6(17)	H161-C16-H162	108.9(13)
H92-C9-H93	105.2(17)	C12-C17-H171	106.2(12)
C8-C10-H101	114.8(13)	C12-C17-H172	114.1(11)
C8-C10-H102	108.0(12)	C12-C17-H173	116.2(11)
C8-C10-H103	111.1(16)	H171-C17-H172	106.2(16)
H101-C10-H102	108.5(17)	H171-C17-H173	108.7(16)
H101-C10-H103	107(2)	H172-C17-H173	104.9(15)
H102-C10-H103	106.9(17)	C15-C18-H18	106.0(9)
C11-C12-H12	107.7(9)	C19-C18-H18	107.9(9)
C13-C12-H12	105.2(9)	C20-C18-H18	106.6(10)
C17-C12-H12	109.2(9)	C18-C19-H191	108.7(12)
C12-C13-H131	110.3(10)	C18-C19-H192	110.2(11)
C18-C19-H193	112.4(13)	C18-C20-H202	109.7(12)
H191-C19-H192	109.1(16)	C18-C20-H203	114.5(11)
H191-C19-H193	109.1(17)	H201-C20-H202	102.9(17)

H192-C19-H193	107.3(16)	H201-C20-H203	110.6(17)
C18-C20-H201	108.4(13)	H202-C20-H203	110.0(17)

3 Kristallstrukturdaten von 159



Strukturname: halls; CCDC: 727149; Summenformel: $C_{21}H_{38}O_3Si$; $M_r = 366.60$; Temperatur 100(2) K; Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; Kristallsystem: Monoklin; Raumgruppe: $P2_1$; $a = 10.0162(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 11.9025(4) \text{ \AA}$, $\beta = 118.464(4)^\circ$, $c = 10.3783(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $1087.71(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.119 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.124 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 404$; Kristallabmessungen: $0.45 \times 0.45 \times 0.02 \text{ mm}^3$; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 2.81 bis 28.70° ; gemessene Indizes: $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 15$, $-13 \leq l \leq 13$; 30716 gemessene Reflexe; 5566 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0279]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0272$, $wR2 = 0.0671$; R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0314$, $wR2 = 0.0681$; GOF für F^2 : 1.020; Restelektronendichte max/min: 0.320 und $-0.143 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Tabelle 12: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5843.9(12)	4824.9(9)	1245.7(11)	14.5(2)
C(2)	6738.8(12)	5869.7(11)	1489.0(12)	19.9(2)
C(3)	7721.7(14)	6167.5(10)	2858.2(15)	24.6(3)
C(4)	8021.2(14)	5519.4(11)	4201.0(13)	23.3(3)
C(5)	7524.5(11)	4290.8(10)	3874.8(11)	15.3(2)
C(6)	5900.5(11)	4242.9(9)	2573.9(11)	11.7(2)
C(7)	4698.4(12)	4762.3(9)	2929.2(11)	12.3(2)
C(8)	4584.7(12)	4130.7(9)	4144.2(12)	14.1(2)
C(9)	4843.3(13)	4667.8(10)	5360.8(12)	17.7(2)
C(10)	4754.3(14)	4202.5(11)	6660.9(13)	23.1(3)
C(11)	6510.2(15)	6519.5(12)	149.5(16)	28.7(3)
C(12)	8585.1(12)	3531.9(11)	3547.4(12)	17.8(2)
C(13)	10276.1(13)	3809.6(13)	4465.3(15)	28.7(3)

C(14)	8323.0(14)	2298.8(11)	3779.2(14)	22.9(2)
C(15)	4144.6(15)	2915.4(11)	3830.3(13)	22.3(2)
C(16)	1762.1(16)	6475.7(12)	2405.9(14)	27.2(3)
C(17)	2955.6(13)	6875.3(10)	247.5(13)	19.6(2)
C(18)	329.5(12)	5193.1(10)	-563.2(12)	18.6(2)
C(19)	726.8(14)	4492.9(11)	-1572.4(14)	26.5(3)
C(20)	-771.8(13)	6135.9(10)	-1464.8(14)	22.5(3)
C(21)	-450.8(14)	4441.2(12)	83.9(16)	30.3(3)
Si	2108.7(3)	5813.6(2)	964.7(3)	13.9(1)
O(1)	5059.0(10)	4446.6(7)	18.3(9)	20.8(2)
O(2)	3258.9(8)	4720.7(6)	1639.9(8)	14.9(2)
O(3)	3916.1(13)	4968.7(10)	7045.4(11)	39.4(3)

Tabelle 13: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
C(1)-O(1)	1.2202(13)	C(8)-C(15)	1.5020(17)
C(1)-C(2)	1.4825(16)	C(9)-C(10)	1.5000(15)
C(1)-C(6)	1.5195(14)	C(10)-O(3)	1.4195(16)
C(2)-C(3)	1.3344(17)	C(12)-C(14)	1.5301(19)
C(2)-C(11)	1.5100(17)	C(12)-C(13)	1.5321(16)
C(3)-C(4)	1.4929(18)	C(16)-Si	1.8638(12)
C(4)-C(5)	1.5297(17)	C(17)-Si	1.8634(12)
C(5)-C(6)	1.5423(13)	C(18)-C(19)	1.5321(18)
C(5)-C(12)	1.5505(15)	C(18)-C(21)	1.5372(16)
C(6)-C(7)	1.5463(14)	C(18)-C(20)	1.5387(16)
C(7)-O(2)	1.4257(12)	C(18)-Si	1.8820(12)
C(7)-C(8)	1.5182(14)	Si-O(2)	1.6556(8)
C(8)-C(9)	1.3260(16)		

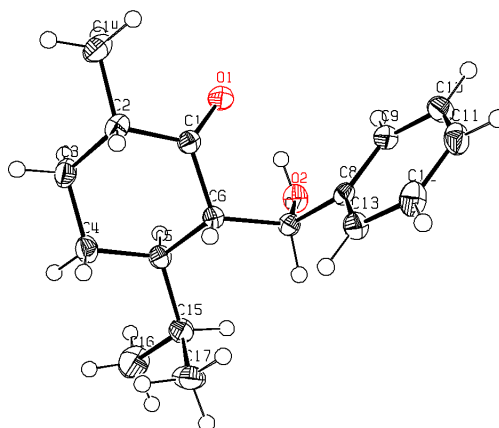
Tabelle 14: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-C(1)-C(2)	121.59(10)	C(15)-C(8)-C(7)	115.29(9)
O(1)-C(1)-C(6)	120.38(10)	C(8)-C(9)-C(10)	127.60(11)
C(2)-C(1)-C(6)	118.02(9)	O(3)-C(10)-C(9)	108.20(10)
C(3)-C(2)-C(1)	118.92(11)	C(14)-C(12)-C(13)	109.32(10)
C(3)-C(2)-C(11)	123.75(12)	C(14)-C(12)-C(5)	109.73(9)
C(1)-C(2)-C(11)	117.31(10)	C(13)-C(12)-C(5)	114.07(10)
C(2)-C(3)-C(4)	125.09(11)	C(19)-C(18)-C(21)	109.50(11)
C(3)-C(4)-C(5)	112.82(9)	C(19)-C(18)-C(20)	108.99(10)
C(4)-C(5)-C(6)	108.97(9)	C(21)-C(18)-C(20)	108.90(9)
C(4)-C(5)-C(12)	114.89(9)	C(19)-C(18)-Si	109.83(8)
C(6)-C(5)-C(12)	109.49(8)	C(21)-C(18)-Si	109.56(8)
C(1)-C(6)-C(5)	110.19(8)	C(20)-C(18)-Si	110.04(8)
C(1)-C(6)-C(7)	109.72(8)	O(2)-Si-C(17)	110.15(5)
C(5)-C(6)-C(7)	113.13(8)	O(2)-Si-C(16)	110.53(5)
O(2)-C(7)-C(8)	108.65(8)	C(17)-Si-C(16)	109.16(6)
O(2)-C(7)-C(6)	108.44(8)	O(2)-Si-C(18)	103.69(5)
C(8)-C(7)-C(6)	112.04(9)	C(17)-Si-C(18)	110.98(5)

C(9)-C(8)-C(15)	125.09(10)	C(16)-Si-C(18)	112.23(6)
C(9)-C(8)-C(7)	119.61(10)	C(7)-O(2)-Si	123.94(7)

Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(03)...O(1)#1	0.81(2)	2.00(2)	2.8017(13)	168.3(18)

4 Kristallstrukturdaten von 155

Strukturname: scheli; CCDC: 727147; Summenformel: $C_{17}H_{24}O_2$; $M_r = 260.36$; Temperatur 93(2) K; Strahlung $\lambda = 1.54184$ Å; Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $a = 5.6405(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $b = 14.7723(4)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $c = 18.4186(5)$ Å, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $1534.70(10)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.127$ g/cm³; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.561$ mm⁻¹; $F(000) = 568$; Kristallabmessungen: $0.20 \times 0.15 \times 0.08$ mm³; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 3.84 bis 70.96°; gemessene Indizes: $-6 \leq h \leq 6$, $-17 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$; 21914 gemessene Reflexe; 2868 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0206]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0280$, $wR2 = 0.0731$; R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0289$, $wR2 = 0.0740$; GOF für F^2 : 1.082; Restelektronendichte max/min: 0.172 und -0.150 e⁻Å⁻³.

Tabelle 16: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²·10³). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	4421(2)	4088.2(7)	3268.9(6)	19.8(2)
C(2)	2496(2)	4798.2(7)	3262.6(6)	23.3(3)
C(3)	2505(3)	5192.7(8)	2487.4(6)	28.6(3)
C(4)	2310(2)	4473.7(8)	1894.3(6)	27.4(3)
C(5)	4266(2)	3760.6(7)	1958.9(6)	21.0(2)
C(6)	4110(2)	3320.9(7)	2728.5(6)	17.4(2)
C(7)	5864(2)	2541.1(7)	2865.6(6)	18.7(2)

C(8)	5353(2)	2040.6(7)	3573.3(6)	19.1(2)
C(9)	6954(2)	2026.5(7)	4145.0(6)	24.1(2)
C(10)	6462(3)	1539.1(8)	4773.9(6)	30.0(3)
C(11)	4374(3)	1054.1(8)	4835.2(6)	29.3(3)
C(12)	2766(2)	1063.0(8)	4268.3(7)	28.9(3)
C(13)	3243(2)	1554.2(7)	3641.1(6)	23.6(2)
C(14)	2872(3)	5522.5(8)	3840.5(7)	31.9(3)
C(15)	4257(2)	3050.9(8)	1343.5(6)	26.1(3)
C(16)	4620(4)	3495.7(10)	601.7(7)	47.0(4)
C(17)	2038(3)	2455.9(9)	1336.0(7)	34.2(3)
O(1)	6205.9(16)	4168.8(5)	3639.4(5)	28.1(2)
O(2)	8257.5(15)	2845.3(6)	2813.7(5)	25.9(2)

Tabelle 17: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
C(1)-O(1)	1.2220(14)	C(7)-O(2)	1.4259(15)
C(1)-C(2)	1.5097(16)	C(7)-C(8)	1.5261(15)
C(1)-C(6)	1.5186(14)	C(8)-C(9)	1.3873(16)
C(2)-C(14)	1.5240(16)	C(8)-C(13)	1.3957(16)
C(2)-C(3)	1.5422(16)	C(9)-C(10)	1.3920(17)
C(3)-C(4)	1.5276(17)	C(10)-C(11)	1.383(2)
C(4)-C(5)	1.5302(16)	C(11)-C(12)	1.3835(19)
C(5)-C(15)	1.5441(15)	C(12)-C(13)	1.3904(17)
C(5)-C(6)	1.5617(14)	C(15)-C(17)	1.5295(19)
C(6)-C(7)	1.5396(15)	C(15)-C(16)	1.5298(16)

Tabelle 18: Bindungswinkel [°].

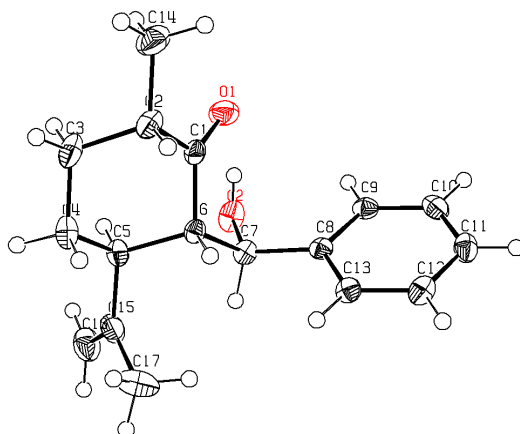
Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-C(1)-C(2)	121.95(10)	O(2)-C(7)-C(8)	112.89(9)
O(1)-C(1)-C(6)	122.27(10)	O(2)-C(7)-C(6)	111.20(9)
C(2)-C(1)-C(6)	115.49(9)	C(8)-C(7)-C(6)	112.40(9)
C(1)-C(2)-C(14)	112.49(10)	C(9)-C(8)-C(13)	118.64(10)
C(1)-C(2)-C(3)	105.51(9)	C(9)-C(8)-C(7)	122.16(10)
C(14)-C(2)-C(3)	112.39(9)	C(13)-C(8)-C(7)	119.15(10)
C(4)-C(3)-C(2)	113.52(9)	C(8)-C(9)-C(10)	120.63(11)
C(3)-C(4)-C(5)	111.79(10)	C(11)-C(10)-C(9)	120.38(11)
C(4)-C(5)-C(15)	114.08(10)	C(10)-C(11)-C(12)	119.47(11)
C(4)-C(5)-C(6)	108.44(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120.32(12)
C(15)-C(5)-C(6)	112.57(8)	C(12)-C(13)-C(8)	120.55(11)
C(1)-C(6)-C(7)	112.13(9)	C(17)-C(15)-C(16)	110.39(12)
C(1)-C(6)-C(5)	106.14(8)	C(17)-C(15)-C(5)	113.54(10)
C(7)-C(6)-C(5)	115.08(9)	C(16)-C(15)-C(5)	111.32(10)

Tabelle 19: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(02)...O(1)	0.845(19)	2.021(19)	2.7338(12)	141.5(18)

C(11)-H(11)...O(1)#1	0.95	2.59	3.3461(14)	137.3
C(6)-H(6)...O(2)#2	1.00	2.40	3.3787(15)	165.7

5 Kristallstrukturdaten von 151



Strukturname: schott; CCDC: 727148; Summenformel: $C_{17}H_{22}O_2$; $M_r = 258.35$; Temperatur 100(2) K; Strahlung $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$; Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $a = 5.7520(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 14.6744(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $c = 17.5551(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen: $1481.78(6) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.158 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.581 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 560$; Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 5.87 bis 71.19° ; gemessene Indizes: $-6 \leq h \leq 6$, $-17 \leq k \leq 17$, $-19 \leq l \leq 16$; 19946 gemessene Reflexe; 2690 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0205]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0285$, $wR2 = 0.0740$; R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0287$, $wR2 = 0.0741$; GOF für F^2 : 1.080; Restelektronendichte max/min: 0.200 und $-0.138 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Tabelle 20: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	4388(2)	4412.7(7)	3422.1(7)	21.8(2)
C(2)	2492(2)	5125.1(8)	3446.7(7)	26.2(3)
C(3)	2452(2)	5577.8(8)	2652.9(8)	31.1(3)
C(4)	2215(2)	4891.0(8)	2004.8(7)	28.6(3)
C(5)	4158(2)	4176.0(8)	2025.6(7)	23.2(2)
C(6)	4123.7(19)	3685.2(7)	2812.9(6)	18.8(2)
C(7)	5943.6(19)	2921.6(7)	2879.3(7)	20.9(2)
C(8)	5499.3(19)	2291.0(7)	3554.5(6)	19.1(2)
C(9)	7140(2)	2161.2(7)	4122.4(7)	22.4(2)
C(10)	6724(2)	1554.4(8)	4716.9(7)	26.9(3)
C(11)	4671(2)	1064.4(8)	4746.2(7)	27.3(3)
C(12)	3011(2)	1191.5(8)	4182.3(7)	26.4(3)
C(13)	3417(2)	1802.3(7)	3592.5(7)	22.4(2)
C(14)	2850(3)	5820.5(9)	4080.0(8)	38.8(3)

C(15)	3989(2)	3508.7(9)	1369.6(7)	31.9(3)
C(16)	5663(3)	3507.3(10)	822.0(8)	40.4(3)
C(17)	2014(3)	2878.1(12)	1344.8(10)	48.8(4)
O(1)	6089.1(17)	4458.1(6)	3832.0(5)	33.6(2)
O(2)	8250.8(14)	3284.0(6)	2875.8(6)	29.8(2)

Tabelle 21: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
C(1)-O(1)	1.2162(15)	C(7)-O(2)	1.4297(13)
C(1)-C(2)	1.5114(16)	C(7)-C(8)	1.5253(15)
C(1)-C(6)	1.5187(15)	C(8)-C(9)	1.3857(16)
C(2)-C(14)	1.5231(18)	C(8)-C(13)	1.3977(16)
C(2)-C(3)	1.5438(17)	C(9)-C(10)	1.3926(17)
C(3)-C(4)	1.5260(18)	C(10)-C(11)	1.3835(18)
C(4)-C(5)	1.5331(16)	C(11)-C(12)	1.3882(18)
C(5)-C(15)	1.5147(17)	C(12)-C(13)	1.3893(17)
C(5)-C(6)	1.5587(15)	C(15)-C(16)	1.361(2)
C(6)-C(7)	1.5379(15)	C(15)-C(17)	1.466(2)

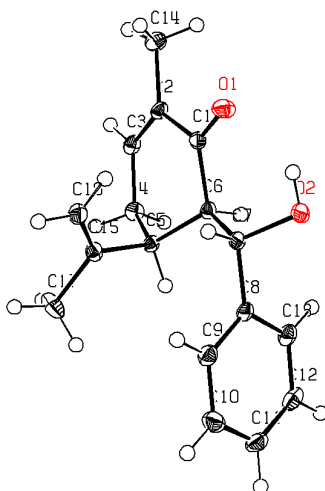
Tabelle 22: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-C(1)-C(2)	121.71(10)	O(2)-C(7)-C(8)	112.62(9)
O(1)-C(1)-C(6)	122.40(10)	O(2)-C(7)-C(6)	111.13(9)
C(2)-C(1)-C(6)	115.72(10)	C(8)-C(7)-C(6)	112.76(9)
C(1)-C(2)-C(14)	112.75(11)	C(9)-C(8)-C(13)	118.60(10)
C(1)-C(2)-C(3)	106.43(10)	C(9)-C(8)-C(7)	121.89(10)
C(14)-C(2)-C(3)	111.88(10)	C(13)-C(8)-C(7)	119.47(10)
C(4)-C(3)-C(2)	112.96(10)	C(8)-C(9)-C(10)	120.68(11)
C(3)-C(4)-C(5)	111.67(11)	C(11)-C(10)-C(9)	120.44(11)
C(15)-C(5)-C(4)	112.19(10)	C(10)-C(11)-C(12)	119.41(11)
C(15)-C(5)-C(6)	112.00(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120.16(11)
C(4)-C(5)-C(6)	109.16(9)	C(12)-C(13)-C(8)	120.71(11)
C(1)-C(6)-C(7)	112.99(9)	C(16)-C(15)-C(17)	121.77(13)
C(1)-C(6)-C(5)	107.36(8)	C(16)-C(15)-C(5)	119.53(13)
C(7)-C(6)-C(5)	113.29(9)	C(17)-C(15)-C(5)	118.71(12)

Tabelle 23: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(02)...O(1)	0.86(2)	1.99(2)	2.7078(14)	140.6(19)
C(11)-H(11)...O(1)#1	0.95	2.62	3.3262(15)	131.7
C(6)-H(6)...O(2)#2	1.00	2.48	3.4308(13)	158.3

6 Kristallstrukturdaten von 145b



Strukturname: edipar; Summenformel: $C_{17}H_{20}O_2$; $M_r = 256.33$; Temperatur 100(2) K; Strahlung $\lambda = 0.71073$ Å; Kristallsystem: Monoklin; Raumgruppe: $P2_1$; $a = 5.8865(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$; $b = 14.4543(6)$ Å, $\beta = 97.054(5)^\circ$; $c = 8.3548(4)$ Å, $\gamma = 90^\circ$; Volumen: $705.49(6)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.207$ g/cm³; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.077$ mm⁻¹; $F(000) = 276$; Kristallabmessungen: $0.34 \times 0.21 \times 0.14$ mm³; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: $2.82 - 30.03^\circ$; gemessene Indizes: $-8 \leq h \leq 7$, $-20 \leq k \leq 19$, $11 \leq l \leq 11$; 14164 gemessene Reflexe; 2060 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0453]$; Verfeinerte Indices R [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0367$, $wR2 = 0.0860$, R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0427$, $wR2 = 0.0878$; GOF für F^2 : 1.056; Restelektronendichte max/min: 0.292 und -0.170 e⁻Å⁻³.

Tabelle 24: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²·10³). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1714(3)	9593.6(11)	100.2(19)	14.4(3)
C(2)	1884(3)	9716.8(11)	-1631.1(19)	15.3(3)
C(3)	3566(3)	9295.2(11)	-2290(2)	16.1(3)
C(4)	5317(3)	8666.9(12)	-1404(2)	16.5(3)
C(5)	4574(3)	8265.2(11)	158.2(19)	12.9(3)
C(6)	3615(3)	9059.5(10)	1102.8(19)	13.0(3)
C(7)	2923(3)	8786.9(11)	2760.3(18)	13.3(3)
C(8)	4730(3)	8217.7(11)	3741.2(19)	14.5(3)
C(9)	4314(3)	7293.2(12)	4069(2)	18.5(3)
C(10)	5994(3)	6754.1(13)	4939(2)	24.6(4)
C(11)	8100(3)	7142.0(13)	5487(2)	23.6(4)
C(12)	8527(3)	8063.2(14)	5178(2)	22.2(4)
C(13)	6848(3)	8601.3(12)	4309(2)	18.8(4)
C(14)	171(3)	10343.2(12)	-2569(2)	20.8(4)
C(15)	3034(3)	7429.1(11)	-193.1(19)	15.3(3)
C(16)	772(3)	7442.4(12)	-314(2)	18.0(3)
C(17)	4296(3)	6543.5(13)	-444(3)	27.4(4)

O(1)	131(2)	9940.3(9)	722.0(15)	22.2(3)
O(2)	2549(2)	9610.4(9)	3660.8(15)	20.8(3)

Tabelle 25: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
C(1)-O(1)	1.228(2)	C(7)-O(2)	1.4395(19)
C(1)-C(2)	1.473(2)	C(7)-C(8)	1.505(2)
C(1)-C(6)	1.523(2)	C(8)-C(9)	1.392(2)
C(2)-C(3)	1.337(2)	C(8)-C(13)	1.394(2)
C(2)-C(14)	1.502(2)	C(9)-C(10)	1.392(2)
C(3)-C(4)	1.499(2)	C(10)-C(11)	1.386(3)
C(4)-C(5)	1.540(2)	C(11)-C(12)	1.385(3)
C(5)-C(15)	1.518(2)	C(12)-C(13)	1.390(2)
C(5)-C(6)	1.539(2)	C(15)-C(16)	1.323(2)
C(6)-C(7)	1.542(2)	C(15)-C(17)	1.507(2)

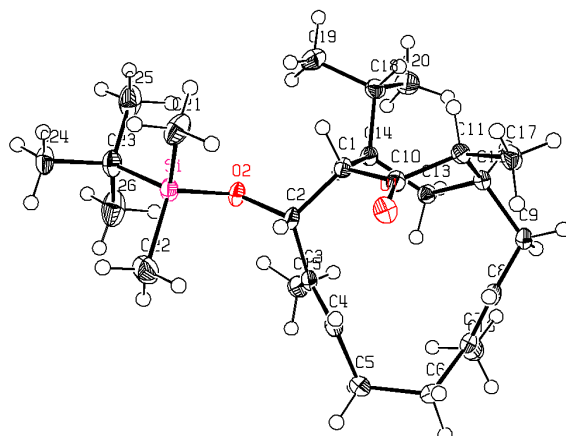
Tabelle 26: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-C(1)-C(2)	120.84(15)	O(2)-C(7)-C(8)	108.10(13)
O(1)-C(1)-C(6)	121.23(14)	O(2)-C(7)-C(6)	109.41(12)
C(2)-C(1)-C(6)	117.88(13)	C(8)-C(7)-C(6)	112.45(13)
C(3)-C(2)-C(1)	119.49(15)	C(9)-C(8)-C(13)	119.13(16)
C(3)-C(2)-C(14)	122.91(15)	C(9)-C(8)-C(7)	120.15(15)
C(1)-C(2)-C(14)	117.58(14)	C(13)-C(8)-C(7)	120.71(15)
C(2)-C(3)-C(4)	124.86(15)	C(8)-C(9)-C(10)	120.63(16)
C(3)-C(4)-C(5)	113.39(13)	C(11)-C(10)-C(9)	119.69(16)
C(15)-C(5)-C(6)	116.42(13)	C(12)-C(11)-C(10)	120.17(17)
C(15)-C(5)-C(4)	111.18(13)	C(11)-C(12)-C(13)	120.10(17)
C(6)-C(5)-C(4)	108.28(13)	C(12)-C(13)-C(8)	120.28(16)
C(1)-C(6)-C(5)	112.78(13)	C(16)-C(15)-C(17)	120.67(15)
C(1)-C(6)-C(7)	111.49(13)	C(16)-C(15)-C(5)	125.10(15)
C(5)-C(6)-C(7)	115.08(12)	C(17)-C(15)-C(5)	114.22(13)

Tabelle 27: Wasserstoffbrückenbindung [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(02)...O(1)	0.86(3)	2.02(3)	2.7245(18)	138(2)
C(17)-H(17A)...O(1)#1	0.98	2.53	3.474(2)	162.5
C(10)-H(10)...O(2)#2	0.95	2.56	3.385(2)	144.9

7 Kristallstrukturdaten von 198



Strukturname: coxii; Summenformel: $C_{26}H_{46}O_2Si$; $M_r = 418.72$; Temperatur 100(2) K; Strahlung $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$; Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $a = 24.0276(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 15.7652(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $c = 6.8485(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $2594.21(16) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.072 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 0.917 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 928$; Kristallabmessungen: $0.30 \times 0.04 \times 0.03 \text{ mm}^3$; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 3.35 bis 76.16° ; gemessene Indizes: $-30 \leq h \leq 30$, $-19 \leq k \leq 19$, $-8 \leq l \leq 8$; 49111 gemessene Reflexe; 5391 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0640]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0364$, $wR2 = 0.0958$; R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0393$, $wR2 = 0.0976$; GOF für F^2 : 1.078; Restelektronendichte max/min: 0.616 und $-0.297 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Tabelle 28: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	X	y	z	$U(\text{eq})$
Si	7869.5(2)	3283.7(3)	5426.9(7)	20.5(1)
O(1)	5887.7(5)	2994.3(7)	4364.0(18)	23.7(2)
O(2)	7381.2(4)	3324.4(8)	7133.4(18)	21.6(2)
C(1)	6404.7(6)	3689.5(10)	6914(2)	17.4(3)
C(2)	6842.6(6)	2976.6(10)	6699(2)	18.6(3)
C(3)	6737.9(6)	2187.6(10)	7923(3)	18.9(3)
C(4)	6450.2(6)	1554.2(10)	7113(3)	21.1(3)
C(5)	6250.5(7)	760.0(10)	8105(3)	25.3(4)
C(6)	5610.8(7)	686.0(10)	8057(3)	24.8(4)
C(7)	5330.3(6)	1406.3(10)	9137(3)	21.6(3)
C(8)	5092.9(6)	2042.9(10)	8152(3)	21.3(3)
C(9)	4849.5(6)	2848.8(10)	8955(3)	21.7(3)
C(10)	5873.8(6)	3449.0(9)	5792(2)	18.1(3)
C(11)	5342.6(6)	3866.3(10)	6489(2)	18.7(3)
C(12)	5228.3(6)	3635.9(10)	8670(2)	18.4(3)
C(13)	5775.0(6)	3495.4(9)	9791(2)	17.7(3)
C(14)	6286.4(6)	3983.8(10)	9034(2)	17.3(3)
C(15)	6965.2(7)	2160.9(11)	9980(3)	24.4(4)

C(16)	5372.0(7)	1364.3(12)	11326(3)	29.3(4)
C(17)	4859.8(6)	3730.4(11)	5090(3)	24.8(4)
C(18)	6264.1(7)	4959.2(10)	9290(3)	21.3(3)
C(19)	6836.4(8)	5353.6(11)	8940(3)	31.1(4)
C(20)	6062.9(8)	5205.6(11)	11334(3)	30.0(4)
C(21)	7644.4(8)	3962.4(13)	3327(3)	32.6(4)
C(22)	7976.5(8)	2172.2(12)	4585(4)	39.7(5)
C(23)	8516.7(7)	3704.5(12)	6631(3)	26.4(4)
C(24)	9006.1(7)	3655.1(12)	5183(3)	31.5(4)
C(25)	8430.9(8)	4630.1(14)	7234(4)	39.3(5)
C(26)	8654.5(8)	3171.3(17)	8444(3)	43.9(5)

Tabelle 29: Bindungslängen [Å].

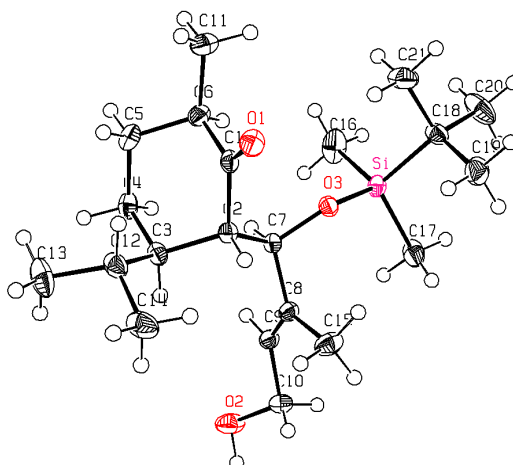
Atome	Abstand	Atome	Abstand
Si-O(2)	1.6573(12)	C(7)-C(8)	1.337(2)
Si-C(22)	1.8624(19)	C(7)-C(16)	1.504(3)
Si-C(21)	1.873(2)	C(8)-C(9)	1.503(2)
Si-C(23)	1.8812(17)	C(9)-C(12)	1.551(2)
O(1)-C(10)	1.213(2)	C(10)-C(11)	1.513(2)
O(2)-C(2)	1.4365(16)	C(11)-C(17)	1.520(2)
C(1)-C(10)	1.537(2)	C(11)-C(12)	1.561(2)
C(1)-C(2)	1.547(2)	C(12)-C(13)	1.538(2)
C(1)-C(14)	1.550(2)	C(13)-C(14)	1.540(2)
C(2)-C(3)	1.521(2)	C(14)-C(18)	1.549(2)
C(3)-C(4)	1.335(2)	C(18)-C(19)	1.528(2)
C(3)-C(15)	1.511(2)	C(18)-C(20)	1.531(2)
C(4)-C(5)	1.503(2)	C(23)-C(25)	1.531(3)
C(5)-C(6)	1.542(2)	C(23)-C(26)	1.535(3)
C(6)-C(7)	1.513(2)	C(23)-C(24)	1.540(2)

Tabelle 30: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(2)-Si-C(22)	110.64(8)	C(8)-C(9)-C(12)	113.69(12)
O(2)-Si-C(21)	108.36(8)	O(1)-C(10)-C(11)	122.30(14)
C(22)-Si-C(21)	109.86(11)	O(1)-C(10)-C(1)	121.75(14)
O(2)-Si-C(23)	105.21(7)	C(11)-C(10)-C(1)	115.79(13)
C(22)-Si-C(23)	110.69(9)	C(10)-C(11)-C(17)	112.55(14)
C(21)-Si-C(23)	111.97(8)	C(10)-C(11)-C(12)	110.43(12)
C(2)-O(2)-Si	118.49(10)	C(17)-C(11)-C(12)	115.86(13)
C(10)-C(1)-C(2)	109.75(12)	C(13)-C(12)-C(9)	108.85(12)
C(10)-C(1)-C(14)	112.94(12)	C(13)-C(12)-C(11)	111.16(12)
C(2)-C(1)-C(14)	115.55(13)	C(9)-C(12)-C(11)	114.19(13)
O(2)-C(2)-C(3)	110.31(13)	C(12)-C(13)-C(14)	116.20(13)
O(2)-C(2)-C(1)	108.41(12)	C(13)-C(14)-C(18)	115.52(13)
C(3)-C(2)-C(1)	115.43(12)	C(13)-C(14)-C(1)	108.17(12)
C(4)-C(3)-C(15)	123.61(15)	C(18)-C(14)-C(1)	114.18(13)
C(4)-C(3)-C(2)	117.92(15)	C(19)-C(18)-C(20)	108.93(15)
C(15)-C(3)-C(2)	118.47(13)	C(19)-C(18)-C(14)	110.80(14)

C(3)-C(4)-C(5)	126.90(17)	C(20)-C(18)-C(14)	111.49(14)
C(4)-C(5)-C(6)	111.82(14)	C(25)-C(23)-C(26)	109.45(18)
C(7)-C(6)-C(5)	112.14(14)	C(25)-C(23)-C(24)	108.95(15)
C(8)-C(7)-C(16)	124.35(16)	C(26)-C(23)-C(24)	109.17(15)
C(8)-C(7)-C(6)	120.47(17)	C(25)-C(23)-Si	110.06(12)
C(16)-C(7)-C(6)	115.10(15)	C(26)-C(23)-Si	109.87(13)
C(7)-C(8)-C(9)	128.03(16)	C(24)-C(23)-Si	109.32(13)

8 Kristallstrukturdaten von 212a



Strukturname: eli; Summenformel: $C_{21}H_{40}O_3Si$; $M_r = 368.62$; Temperatur 100(2) K; Strahlung $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$; Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $a = 10.2696(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 12.6091(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $c = 17.8108(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $2306.33(11) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.062 \text{ g/cm}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 1.005 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 816$; Kristallabmessungen: $0.41 \times 0.30 \times 0.22 \text{ mm}^3$; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 4.30 bis 75.73° ; gemessene Indizes: $-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 21$; 54249 gemessene Reflexe; 4684 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0287]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0256$, $wR2 = 0.0687$; R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0258$, $wR2 = 0.0688$; GOF für F^2 : 1.029; Restelektronendichte max/min: 0.239 und $-0.241 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Tabelle 31: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	X	y	z	$U(\text{eq})$
Si	8467.4(3)	2845.8(2)	3173.4(2)	19.8(1)
O(1)	5365.7(8)	5334.2(7)	2561.3(5)	27.6(2)
O(2)	7701.6(10)	3828.2(8)	6641.7(5)	35.2(2)
O(3)	7526.7(7)	3885.2(6)	3354.2(4)	19.1(2)
C(1)	5194.0(10)	4692.9(8)	3062.8(6)	19.5(2)
C(2)	5741.4(10)	4878.6(8)	3843.5(6)	17.9(2)
C(3)	4626.2(11)	4901.4(9)	4430.9(6)	21.2(2)
C(4)	3755.7(10)	3921.0(9)	4330.0(7)	25.5(2)
C(5)	3232.8(10)	3807.7(9)	3532.4(7)	26.5(2)

C(6)	4350.3(11)	3721.5(9)	2960.5(6)	22.9(2)
C(7)	6787.9(9)	4037.7(8)	4027.5(6)	17.1(2)
C(8)	7654.6(10)	4392.4(8)	4669.8(6)	19.6(2)
C(9)	7648.3(10)	3858.4(8)	5311.9(6)	20.2(2)
C(10)	8444.9(12)	4100.9(9)	5994.7(6)	25.6(2)
C(11)	3872.6(13)	3586.8(11)	2155.6(7)	33.5(3)
C(12)	3872.0(11)	5965.0(10)	4388.0(7)	26.9(2)
C(13)	2653.7(15)	5964.9(13)	4883.5(9)	47.6(4)
C(14)	4731.6(15)	6899.7(10)	4611.0(8)	35.7(3)
C(15)	8488.0(13)	5357.5(9)	4522.5(7)	30.5(3)
C(16)	7500.5(14)	1597.7(10)	3252.8(10)	41.0(3)
C(17)	9861.3(12)	2765.3(12)	3838.9(7)	34.1(3)
C(18)	9049.1(11)	3094.1(9)	2186.1(6)	23.9(2)
C(19)	9883.0(13)	4101.6(11)	2160.1(7)	33.9(3)
C(20)	9859.2(16)	2142.2(12)	1912.3(8)	43.8(3)
C(21)	7868.1(14)	3250.0(11)	1670.0(7)	33.4(3)

Tabelle 32: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Si-O(3)	1.6598(7)	C(4)-C(5)	1.5254(17)
Si-C(17)	1.8613(12)	C(5)-C(6)	1.5383(16)
Si-C(16)	1.8662(13)	C(6)-C(11)	1.5247(16)
Si-C(18)	1.8833(12)	C(7)-C(8)	1.5168(14)
O(1)-C(1)	1.2177(13)	C(8)-C(9)	1.3271(16)
O(2)-C(10)	1.4244(14)	C(8)-C(15)	1.5107(15)
O(3)-C(7)	1.4321(12)	C(9)-C(10)	1.4974(15)
C(1)-C(6)	1.5113(15)	C(12)-C(14)	1.5251(18)
C(1)-C(2)	1.5181(15)	C(12)-C(13)	1.5311(17)
C(2)-C(7)	1.5448(13)	C(18)-C(19)	1.5327(17)
C(2)-C(3)	1.5515(14)	C(18)-C(21)	1.5346(16)
C(3)-C(4)	1.5361(16)	C(18)-C(20)	1.5397(16)
C(3)-C(12)	1.5505(15)		

Tabelle 33: Bindungswinkel [°].

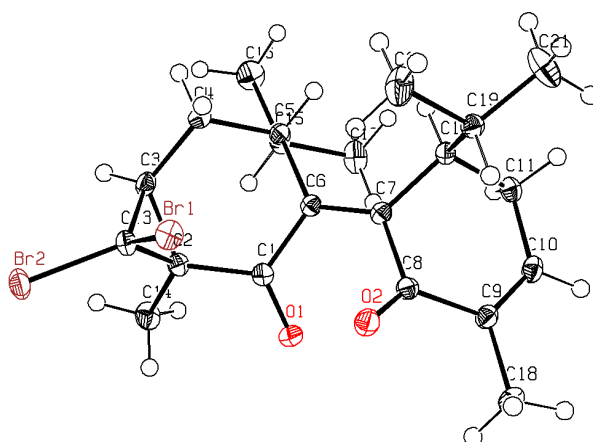
Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(3)-Si-C(17)	111.54(5)	C(1)-C(6)-C(5)	106.90(9)
O(3)-Si-C(16)	109.97(5)	C(11)-C(6)-C(5)	112.98(9)
C(17)-Si-C(16)	108.36(7)	O(3)-C(7)-C(8)	111.11(8)
O(3)-Si-C(18)	103.56(4)	O(3)-C(7)-C(2)	106.44(8)
C(17)-Si-C(18)	111.08(5)	C(8)-C(7)-C(2)	111.46(8)
C(16)-Si-C(18)	112.32(7)	C(9)-C(8)-C(15)	124.13(10)
C(7)-O(3)-Si	125.23(6)	C(9)-C(8)-C(7)	119.83(9)
O(1)-C(1)-C(6)	122.19(10)	C(15)-C(8)-C(7)	116.04(9)
O(1)-C(1)-C(2)	121.06(10)	C(8)-C(9)-C(10)	126.42(10)
C(6)-C(1)-C(2)	116.59(9)	O(2)-C(10)-C(9)	108.36(9)
C(1)-C(2)-C(7)	110.25(8)	C(14)-C(12)-C(13)	108.84(11)
C(1)-C(2)-C(3)	110.31(8)	C(14)-C(12)-C(3)	111.50(9)
C(7)-C(2)-C(3)	112.53(8)	C(13)-C(12)-C(3)	112.31(10)

C(4)-C(3)-C(12)	113.55(9)	C(19)-C(18)-C(21)	108.50(10)
C(4)-C(3)-C(2)	109.62(9)	C(19)-C(18)-C(20)	109.55(11)
C(12)-C(3)-C(2)	110.58(9)	C(21)-C(18)-C(20)	109.70(10)
C(5)-C(4)-C(3)	112.91(9)	C(19)-C(18)-Si	110.07(8)
C(4)-C(5)-C(6)	111.14(9)	C(21)-C(18)-Si	109.27(8)
C(1)-C(6)-C(11)	112.83(10)	C(20)-C(18)-Si	109.73(8)

Tabelle 34: Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(01)...O(1)#1	0.92(2)	1.92(2)	2.7816(12)	154.4(17)

9 Kristallstrukturdaten von 227



Strukturname: shoddi; Summenformel: $C_{21}H_{28}Br_2O_2$; $M_r = 472.25$; Temperatur 103(2) K; Strahlung $\lambda = 1.54184$ Å; Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $a = 10.7262(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $b = 11.9489(3)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $c = 15.9289(4)$ Å, $\gamma = 90^\circ$; Volumen $2041.55(9)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.536$ g/cm³; Absorptionskoeffizient $\mu = 5.117$ mm⁻¹; $F(000)$ 960; Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.20 \times 0.15$ mm³; Strukturverfeinerung SHELXL-97; Thetabereich: 4.63 bis 75.59°; gemessene Indizes: $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 19$; 34634 gemessene Reflexe; 4053 unabhängige Reflexe, $[R(\text{int}) = 0.0208]$; Verfeinerte Indices $R [I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0147$, $wR2 = 0.0373$; R Indices (für alle Daten): $R1 = 0.0148$, $wR2 = 0.0373$; GOF für F^2 : 1.105; Restelektronendichte max/min: 0.235 und -0.331 e·Å⁻³.

Tabelle 35: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²·10³). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	9001.0(2)	5602.3(1)	6196.9(1)	19.7(1)
Br(2)	10748.1(2)	4726.0(2)	7640.1(1)	23.6(1)
O(1)	7015.0(12)	2817.3(10)	6595.5(8)	21.6(3)
O(2)	6898.5(11)	3975.9(11)	4992.1(8)	20.8(3)
C(1)	7075.9(15)	3752.4(13)	6894.4(10)	14.1(3)

C(2)	8102.9(14)	4011.1(13)	7515.1(10)	15.0(3)
C(3)	8080.5(15)	5174.5(14)	7927.4(10)	16.5(3)
C(4)	7013.0(15)	5967.9(13)	7741.2(11)	17.1(3)
C(5)	5801.3(14)	5348.7(12)	7506.5(9)	15.2(3)
C(6)	6075.3(14)	4607.7(12)	6751.3(9)	13.6(3)
C(7)	5430.6(14)	4597.3(13)	6025.4(10)	13.8(3)
C(8)	5841.1(16)	3919.1(12)	5270.9(9)	14.9(3)
C(9)	4852.8(16)	3255.5(14)	4854.2(11)	16.7(3)
C(10)	3655.3(16)	3435.4(14)	5057.2(11)	18.0(3)
C(11)	3230.4(15)	4291.5(14)	5683.0(10)	17.2(3)
C(12)	4219.4(14)	5204.5(13)	5853.2(9)	14.3(3)
C(13)	9047.4(15)	4906.0(13)	7281.2(10)	16.5(3)
C(14)	8535.0(18)	2995.0(15)	8005.4(12)	22.6(4)
C(15)	5247.3(15)	4662.6(15)	8245.2(10)	17.9(3)
C(16)	4980.7(18)	5403.1(18)	9009.3(11)	27.5(4)
C(17)	4059.0(18)	4067.7(16)	7966.1(11)	25.8(4)
C(18)	5259.5(17)	2429.8(15)	4196.0(12)	21.8(4)
C(19)	4372.0(16)	6042.9(13)	5119.8(10)	15.9(3)
C(20)	5347(2)	6914.4(17)	5348.4(14)	31.6(5)
C(21)	3153.0(19)	6609(2)	4890.1(14)	34.0(5)

Tabelle 36: Bindungslängen [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Br(1)-C(13)	1.9178(16)	C(6)-C(7)	1.347(2)
Br(2)-C(13)	1.9238(16)	C(7)-C(12)	1.513(2)
O(1)-C(1)	1.216(2)	C(7)-C(8)	1.515(2)
O(2)-C(8)	1.220(2)	C(8)-C(9)	1.481(2)
C(1)-C(6)	1.499(2)	C(9)-C(10)	1.342(2)
C(1)-C(2)	1.512(2)	C(9)-C(18)	1.504(2)
C(2)-C(14)	1.516(2)	C(10)-C(11)	1.499(2)
C(2)-C(13)	1.519(2)	C(11)-C(12)	1.546(2)
C(2)-C(3)	1.538(2)	C(12)-C(19)	1.548(2)
C(3)-C(13)	1.496(2)	C(15)-C(17)	1.526(2)
C(3)-C(4)	1.516(2)	C(15)-C(16)	1.532(2)
C(4)-C(5)	1.542(2)	C(19)-C(21)	1.517(2)
C(5)-C(6)	1.522(2)	C(19)-C(20)	1.520(2)
C(5)-C(15)	1.552(2)		

Tabelle 37: Bindungswinkel [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-C(1)-C(6)	121.88(15)	O(2)-C(8)-C(7)	121.96(14)
O(1)-C(1)-C(2)	118.87(15)	C(9)-C(8)-C(7)	115.72(14)
C(6)-C(1)-C(2)	118.78(13)	C(10)-C(9)-C(8)	119.43(15)
C(1)-C(2)-C(14)	113.31(14)	C(10)-C(9)-C(18)	123.41(16)
C(1)-C(2)-C(13)	117.98(13)	C(8)-C(9)-C(18)	117.12(15)
C(14)-C(2)-C(13)	119.08(14)	C(9)-C(10)-C(11)	124.10(15)
C(1)-C(2)-C(3)	116.92(13)	C(10)-C(11)-C(12)	112.92(13)
C(14)-C(2)-C(3)	120.58(14)	C(7)-C(12)-C(11)	106.42(12)

C(13)-C(2)-C(3)	58.59(10)	C(7)-C(12)-C(19)	110.88(13)
C(13)-C(3)-C(4)	121.54(14)	C(11)-C(12)-C(19)	113.39(13)
C(13)-C(3)-C(2)	60.09(10)	C(3)-C(13)-C(2)	61.31(11)
C(4)-C(3)-C(2)	119.58(13)	C(3)-C(13)-Br(1)	120.58(11)
C(3)-C(4)-C(5)	112.59(13)	C(2)-C(13)-Br(1)	120.59(11)
C(6)-C(5)-C(4)	107.94(12)	C(3)-C(13)-Br(2)	118.48(11)
C(6)-C(5)-C(15)	111.45(13)	C(2)-C(13)-Br(2)	118.73(11)
C(4)-C(5)-C(15)	113.11(13)	Br(1)-C(13)-Br(2)	109.92(8)
C(7)-C(6)-C(1)	119.44(14)	C(17)-C(15)-C(16)	110.17(14)
C(7)-C(6)-C(5)	125.77(14)	C(17)-C(15)-C(5)	110.18(13)
C(1)-C(6)-C(5)	114.48(13)	C(16)-C(15)-C(5)	111.63(15)
C(6)-C(7)-C(12)	126.29(14)	C(21)-C(19)-C(20)	110.21(16)
C(6)-C(7)-C(8)	122.45(14)	C(21)-C(19)-C(12)	112.30(15)
C(12)-C(7)-C(8)	111.24(13)	C(20)-C(19)-C(12)	109.60(14)
O(2)-C(8)-C(9)	122.15(15)		

VI. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bu	Butyl
Cy	Cyclohexyl
Cb	Diisopropylcarbamoyl
d	Tag
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DIP	Diisopinocampheylchloroboran
DMAP	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	Dess-Martin-Periodinan
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1 <i>H</i>)-pyrimidinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
EDCI	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
FAB	fast atom bombardment
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HR	high resolution
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
Hz	Hertz
IBX	<i>o</i> -Iodoxybenzoesäure
IC ₅₀	Konzentration, bei der eine halbmaximale Hemmung erreicht wird
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie

J	Kopplungskonstante [Hz]
konz.	konzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
Me	Methyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
MOM	Methoxymethyl
MTPA	α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylelessigsäure (Mosher)
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy
NSI	Nanospray
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloyl
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
PMP	<i>para</i> -Methoxyphenyl
PP	Pyrophosphat
<i>rac</i>	racemisch
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TES	Triethylsilyl
TIPS	Triisopropyl
TPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
Th.	Theorie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Ts	Toluolsulfonyl
UV/Vis	Spektroskopie im Ultraviolett-/sichtbaren Bereich

VII. Lebenslauf

Name: Elisabeth Schöttner
Geburtsdatum: 03. August 1980
Geburtsort: Trostberg/Traunstein
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schule und Studium

09/1991 – 06/2000 König-Karlmann-Gymnasium, Altötting
10/2000 – 09/2005 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität, München (Vordiplom: 11/2002)
03/2005 – 09/2005 Diplomarbeit: "Synthese urocanylierter *seco*-Cladiellanoide als Teilstruktur des Mikrotubuli-stabilisierenden Naturstoffs Eleutherobin" an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
21. September 2005 Diplom in Chemie

Dissertation

12/2005 – 02/2007 Experimentelle Arbeiten zur Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Th. Lindel an der Ludwig-Maximilians-Universität, München, Department für Chemie und Biochemie
03/2007 – 06/2009 Experimentelle Arbeiten zur Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Th. Lindel an der TU Braunschweig, Institut für Organische Chemie

Arbeitsverhältnisse

04/2003 – 07/2003 Studentische Hilfskraft für Tutorien der Vorlesung Organische Experimentalchemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
04/2005 – 07/2005 Studentische Hilfskraft für Tutorien der Vorlesung Organische Experimentalchemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
12/2005 – 02/2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Ludwig-Maximilians-Universität, München, Department Chemie und Biochemie
ab 03/2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Braunschweig, Institut für Organische Chemie